



# Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

## Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών

ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη Παραγωγής Συνθετικού Φυσικού  
Αερίου Από Γαιάνθρακα

---

Θωμάς Αλέξανδρος Μπούρας

---

Επιβλέπων  
Εμ.Κακαράς, Καθηγητής  
Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών

Αθήνα, Οκτώβριος 2010

---

# Περιεχόμενα

---

<b>Εισαγωγή</b> .....	<b>3</b>
<b>Αρχική Προσέγγιση</b> .....	<b>5</b>
<b>Ανασκόπηση Επιμέρους Τεχνολογιών</b> .....	<b>7</b>
<b>Αεριοποίηση</b> .....	<b>7</b>
Γενικές Αρχές.....	7
Αεριοποιητής ατμού .....	8
<b>Καθαρισμός Αερίου</b> .....	<b>10</b>
<b>Αντίδραση Μετατόπισης Υδρατμού</b> .....	<b>12</b>
<b>Μεθανοποίηση</b> .....	<b>13</b>
Γενικές αρχές.....	13
Καταλύτες .....	14
Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση .....	16
Μελέτες.....	18
Σταθερότητα αντιδραστήρα .....	18
Κινητική .....	19
Επίδραση μερικής πίεσης μονοξειδίου.....	21
Υπάρχουσες Εγκαταστάσεις .....	23
<b>Το Μοντέλο</b> .....	<b>31</b>
Γενικά.....	<b>31</b>
<b>Ανάλυση Μοντέλου</b> .....	<b>32</b>
<b>Διερεύνηση Παραμέτρων</b> .....	<b>37</b>
<b>Αποτελέσματα</b> .....	<b>42</b>
<b>Συμπεράσματα</b> .....	<b>63</b>
<b>Βιβλιογραφία</b> .....	<b>64</b>

---

# Εισαγωγή

Στην σημερινή εποχή η ανάγκη για ενεργειακή ανεξαρτησία γίνεται όλο και πιο έντονη.

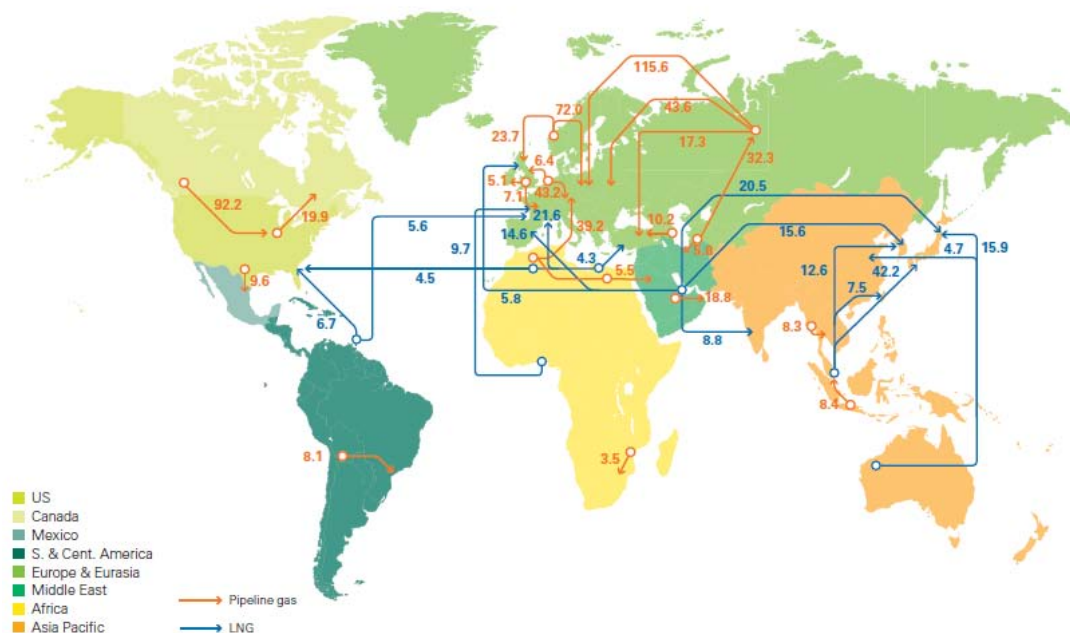
Τα συμβατικά καύσιμα ,κυρίως ο γαιάνθρακας και το πετρέλαιο , καθώς και το φυσικό αέριο αποτελούν τις κύριες πηγές ενέργειας παγκοσμίως.

Ωστόσο, εφέτος παρατηρήθηκε μείωση της παραγωγής ενέργειας από τις παραπάνω πηγές κατά 1,1% , γεγονός που είχε να συμβεί από το 1982.[1]

Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας παρουσίασαν αύξηση στην παραγωγή, με άμεσο αποτέλεσμα να παρατηρηθεί σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), γεγονός που είχε να συμβεί από το 1998.[1]

Το φυσικό αέριο αποτελεί το 23,7% της παραγόμενης ενέργειας παγκοσμίως. Υπάρχουν χώρες οι οποίες οι ενεργειακές τους απαιτήσεις καλύπτονται κατά μεγάλο ποσοστό από το φυσικό αέριο. Αν και η παγκόσμια παραγωγή εφέτος παρουσίασε μια σημαντική μείωση της τάξεως του 2% η ζήτησή του το κατατάσσει στην τρίτη πηγή ενέργειας παγκοσμίως.[1]

Ωστόσο η παραγωγή του και η διάθεσή του στην παγκόσμια αγορά πραγματοποιείται από μικρό αριθμό χωρών , κυρίως Ρωσία, γεγονός που επηρεάζει έντονα την τιμή διάθεσής του.



Εικόνα 1. Εμπόριο Φ.Α. παγκοσμίως [1]

Η ενεργειακή ανεξαρτησία στην περίοδο που διανύουμε, αποτελεί έναν εξαιρετικά σημαντικό παράγοντα για την ανάπτυξη μιας χώρας.

Ωστόσο, ο έλεγχος της παραγωγής και εξαγωγής του φυσικού αερίου από μεγάλες δυνάμεις (Ρωσία, ΗΠΑ) έχει άμεσο αντίκτυπο στην ενεργειακή ισορροπία και ανεξαρτησία των υπολοίπων χωρών.

Για αυτόν τον λόγο, κατά καιρούς προωθούνται προγράμματα με απώτερο σκοπό, την μείωση των εισαγομένων πηγών ενέργειας (ανανεώσιμες πηγές, SNG, κτλ.).

Για την επίτευξη του παραπάνω σκοπού η παραγωγή του 'Συνθετικού Φυσικού Αερίου' (Synthetic Natural Gas, SNG), αποτελεί μια αρκετά προσιτή λύση.

Το SNG μπορεί να παραχθεί από άνθρακα και άλλα είδη στερεάς βιομάζας. Η παραγωγή του παρουσιάζει και περιβαλλοντικά οφέλη, καθώς η μετατροπή των έντονων ρυπογόνων πηγών ενέργειας (γαιάνθρακα, βιομάζα) σε μια 'καθαρή' πηγή, συμβάλει στην μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα.

Επιπλέον, ο γαιάνθρακας είναι μια πηγή ενέργειας άφθονη στην παγκόσμια αγορά σε αντίθεση με το φυσικό αέριο.

Συγκεκριμένα, ο ρυθμός Κατανάλωσης/Παραγωγής σύμφωνα με τα στατιστικά στοιχεία του 2010[1] αριθμείται στα 119 χρόνια, σχεδόν διπλάσιος από τον αντίστοιχο του Φ.Α.

Για τον συγκεκριμένο λόγο, η εν λόγω τεχνολογία μπορεί να αποδειχθεί αρκετά συμφέρουσα, ειδικότερα σε χώρες με αρκετά αποθέματα γαιάνθρακα που στηρίζουν σε αυτόν την παραγωγή ενέργειας, όπως η Ελλάδα.

# Αρχική Προσέγγιση

---

Όπως προαναφέρθηκε το συνθετικό φυσικό αέριο (SNG) μπορεί να παραχθεί από άνθρακα, βιομάζα, παράγωγα πετρελαίου, ή στερεά απόβλητα.

Η παραγωγή του SNG ξεκίνησε να μελετάται από την δεκαετία του 1970, όταν η ενεργειακή κρίση που είχε ξεσπάσει είχε οδηγήσει την αγορά και τους ερευνητές να ψάξουν νέους τρόπους να μετατρέψουν τον άνθρακα σε αέρια και υγρά καύσιμα.

Ωστόσο, έπειτα από λίγο καιρό, η αγορά καυσίμων σταθεροποιήθηκε και υπήρχε μεγάλη διαθεσιμότητα σε χαμηλού κόστους καύσιμα. Άμεσο αποτέλεσμα ήταν να παραγκωνιστούν τα περισσότερα προγράμματα ερευνάς για SNG.

Τα τελευταία χρόνια που διανύουμε μια έντονη ενεργειακή κρίση η συγκεκριμένη τεχνολογία επέστρεψε στο προσκήνιο.

Παγκοσμίως, ο γαιάνθρακας είναι ομοιόμορφα κατανεμημένος και άφθονος σε αντίθεση με το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο. Και οι τεχνολογίες καύσης του άνθρακα με τον καιρό παραμερίζονται, με αποτέλεσμα το SNG να εμφανίζεται ικανό να σταθεροποιήσει την παγκόσμια αγορά ενέργειας.

Θα μπορούσε να προσφέρει μεγάλη ενεργειακή ασφάλεια, που είναι και το ζητούμενο αποτέλεσμα. Η παραγωγή του θα μπορούσε να δώσει μια επιπλέον ενεργειακή επιλογή, και έτσι να μειωθεί η εισαγωγή του φυσικού αερίου, και να σταθεροποιηθεί η τιμή του.

Επιπλέον μπορεί να μεταφερθεί και να διανεμηθεί χρησιμοποιώντας το υπάρχων δίκτυο φυσικού αερίου και να χρησιμοποιηθεί στα εργοστάσια που ήδη χρησιμοποιούν Φυσικό Αέριο.

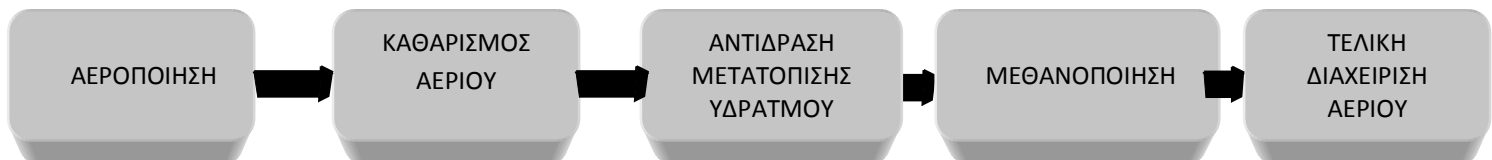
Ένα μειονέκτημα όμως που διαθέτει αυτή η διεργασία είναι ότι κατά τη διάρκεια παραγωγής SNG παράγεται επιπλέον CO<sub>2</sub>.

Ωστόσο έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι δέσμευσης και αποθήκευσης του διοξειδίου(CCS) οι οποίοι καταστούν την τεχνολογία SNG πραγματοποιήσιμη[2].

Σε μια πρώτη προσέγγιση τής τεχνολογίας θα μπορούσαμε να την διαχωρίσουμε στην 'έμμεση' και 'άμεση' διαδικασία.

Η 'έμμεση' αποτελείται από τις εξής διεργασίες[3]:

- I. αεριοποίηση άνθρακα
- II. καθαρισμός αερίου
- III. αντίδραση μετατόπισης υδρατμού
- IV. μεθανοποίηση
- V. τελική διαχείριση αερίου



Εικόνα 2. Απλοποιημένο διάγραμμα διεργασιών παραγωγής "Συνθετικού Φυσικού Αερίου"

Η άμεση διαδικασία είναι ευρέως γνωστή με την ονομασία "άμεση αεριοποίηση" ("direct gasification"). Ονομάζεται με αυτόν τον τρόπο διότι οι διεργασίες της αεριοποίησης και οι καταλυτικές διεργασίες πραγματοποιούνται σε έναν αντιδραστήρα.

Πρόκειται για μια διεργασία η οποία ερευνήθηκε για πρώτη φορά από τον Ecxhon στην δεκαετία του 1970 χρησιμοποιώντας καταλύτη  $K_2CO_3$ [3].

Αν και θεωρείται ενεργειακά πιο αποδοτική από την έμμεση μεθανοποίηση ωστόσο ακόμα είναι σε πειραματικό στάδιο, και δεν χρησιμοποιείται στον βιομηχανικό τομέα.

Η διαφοροποίηση της από την συμβατική μέθοδο είναι ότι αντικαθίσταται η αεριοποίηση και η αντίδραση μετατόπισης υδρατμού με μια διεργασία την υδρογονομεθανοποίηση. Στην συγκεκριμένη διεργασία, ο άνθρακας αντιδρά με τον ατμό και με την παρουσία ενός καταλύτη παράγεται μεθάνιο. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν χρειάζεται μονάδα διαχωρισμού αέρα, με άμεσο αποτέλεσμα να έχουμε μείωση της χαμένης ενέργειας της διάταξης.

Ένα σοβαρό πρόβλημα που δεν έχει ακόμα λυθεί είναι ο διαχωρισμός του καταλύτη από την τέφρα και η ανακύκλωσή του στον αντιδραστήρα[3].

# Ανασκόπηση Επιμέρους Τεχνολογιών

---

## Αεριοποίηση

### *Γενικές Αρχές*

Πρόκειται για μια διεργασία κατά την οποία ο άνθρακας διαλύεται στα βασικά του χημικά στοιχεία.

Αντί να εκμεταλλευόμαστε την ενέργειά του με την καύση του, η αεριοποίηση μας δίνει τη δυνατότητα να την εκμεταλλευτούμε υπό την μορφή αερίου.

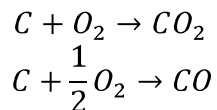
Το αέριο που παράγεται από την συγκεκριμένη διεργασία ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas) και αποτελείται κυρίως από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα.[4]

Κατά γενική ομολογία η διεργασία της αεριοποίησης πραγματοποιείται σε τρία βασικά στάδια[5]:

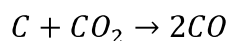
- I. Το πρώτο στάδιο είναι η πυρόλυση, η οποία πραγματοποιείται σε μικρότερες θερμοκρασίες και δημιουργείται το κύριο υλικό για αεριοποίηση (άνθρακας).
- II. Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιούνται οι βασικές αντιδράσεις και παράγεται ο κύριος όγκος του αερίου.
- III. Τέλος, οι ανθρακούχες ενώσεις που έχουν απομείνει αντιδρούν με τον ατμό και με το διοξείδιο του άνθρακα που έχει δημιουργηθεί.

Οι συνολικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την αεριοποίηση είναι [5]:

Οξειδωση:

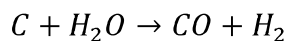


Boudouard:

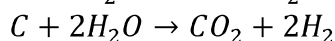


Αντίδραση μετατόπισης:

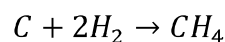
Κύρια:



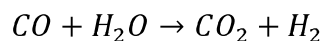
Δευτερεύουσα :



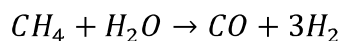
Μεθανοποίηση:



Αντίδραση μετατόπισης υδρατμού:



Αναμόρφωσης ατμού:



Ωστόσο, εκτός από τις παραπάνω αντιδράσεις που παράγουν τα κύρια προϊόντα της διεργασίας, ο γαιάνθρακας περιέχει και άλλα στοιχεία σε πολύ μικρότερη ποσότητα όπως άζωτο και θείο, τα οποία πραγματοποιούν μια σειρά από άλλες αντιδράσεις οι οποίες παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα όπως  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $COS$  και άλλα.

Οι ποσότητες που θα παραχθούν εξαρτώνται από τον τύπο του αεριοποιητή, τις συνθήκες αεριοποίησης αλλά και το είδος του γαιάνθρακα που χρησιμοποιείται.

### *Αεριοποιητής ατμού*

Η αεριοποίηση με ατμό έχει τα τελευταία χρόνια αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι παράγει αέριο το οποίο έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε  $H_2$ .

Η συγκεκριμένη μέθοδος παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπόλοιπες [6]:

- ❖ Παράγει αέριο με υψηλή θερμογόνο ικανότητα
- ❖ Μειώνει το φαινόμενο αραιώσης που προκαλείται από το  $N_2$  του αέρα
- ❖ Το κόστος εγκατάστασης είναι σαφώς μειωμένο από τους υπολοίπους αεριοποιητές και ειδικότερα του αεριοποιητή οξυγόνου.



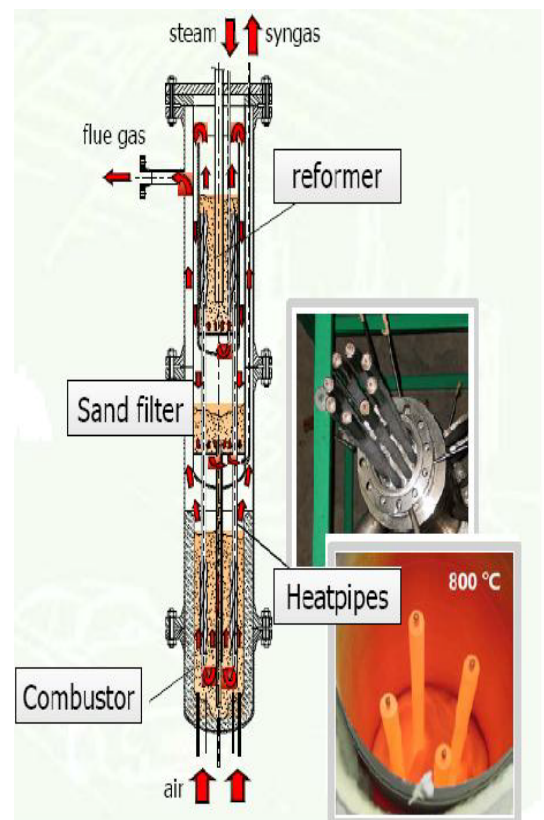
Ωστόσο, πρόκειται για μια αρκετά πολύπλοκη διεργασία. Διότι η θερμότητα που απαιτείται για την αντίδραση δεν προσδίδεται άμεσα όπως στους υπόλοιπους αεριοποιητές.

Συνήθως οι αλλοθερμικοί αεριοποιητές (allothermal) είναι τεχνολογίας ρευστοποιημένης κλίνης. Η κύρια τεχνολογική πρόκληση που υπάρχει σε αυτού του είδους αεριοποιητές είναι ο τρόπος μεταφοράς της θερμότητας στην ρευστοποιημένη κλίνη[6].

Ένας χαρακτηριστικός αλλοθερμικός αντιδραστήρας είναι ο HPR (Heat Pipe Reformer)[6]. Πρόκειται για έναν αεριοποιητή ο οποίος χρησιμοποιεί για την μεταφορά θερμότητας από τον θάλαμο καύσης στον θάλαμο αεριοποίησης ειδικούς σωλήνες (heatpipes). Η μεταφορά της θερμότητας πραγματοποιείται με αλκαλικά μέταλλα (Na,K,...) τα οποία περιέχονται στους σωλήνες. Υπάρχουν δυο κύριες ζώνες, η ζώνη εξάτμισης, στην οποία προσδίδεται η θερμότητα στο υγρό των σωλήνων και η ζώνη συμπύκνωσης στην οποία η θερμότητα μεταφέρεται στο περιβάλλον.

Ο συγκεκριμένος αεριοποιητής αποτελείται από τρία μέρη [6]:

- ❖ Το πρώτο είναι η κλίνη αεριοποίησης, ή αλλιώς αποκαλούμενη “Αναμορφωτή” (Reformer). Το καύσιμο τοποθετείται στην κορυφή της κλίνης από ένα ειδικά σχεδιασμένο σύστημα. Η αεριοποίηση πραγματοποιείται είτε σε ατμοσφαιρική πίεση είτε σε υψηλότερη.
- ❖ Το αέριο που παράγεται οδηγείται σε ένα φίλτρο το οποίο αποτελεί το δεύτερο τμήμα. Το φίλτρο αυτό συλλέγει τα άκαυστα και τα επιστρέφει στον θάλαμο καύσης.
- ❖ Το τρίτο τμήμα του αεριοποιητή είναι ο θάλαμος καύσης. Τα άκαυστα μέρη του αεριοποιητή μαζί με ένα μέρος υλικού καύσης ( βιομάζα, γαιάνθρακα,...) καίγονται και παράγουν την απαραίτητη θερμότητα που απαιτείται.



Εικόνα 3. Ο HPR[6]

Την μεταφορά της θερμότητας την αναλαμβάνουν οι σωλήνες που συμπληρώνουν το υπόλοιπο κομμάτι του αεριοποιητή.

## Καθαρισμός Αερίου

Μετά την αεριοποίηση ο καθαρισμός του αερίου είναι μια απαραίτητη διαδικασία.

Το αέριο που παράγεται από τον αεριοποιητή περιέχει πίσσα, τέφρα, άκαυστο προϊόν και χημικά συστατικά, κυρίως παράγωγα του θείου, τα οποία θα πρέπει να αφαιρεθούν από το τελικό προϊόν.

Ο καθαρισμός του αερίου μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε χαμηλές θερμοκρασίες (ψυχρός καθαρισμός) είτε σε υψηλές θερμοκρασίες (θερμός καθαρισμός)

### *Ψυχρός καθαρισμός*

Ο καθαρισμός συνήθως πραγματοποιείται αφού αρχικά έχει μειωθεί η θερμοκρασία του αερίου και έχει αφαιρεθεί το νερό (dry base), έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της διαδικασίας.

Οι κύριοι μέθοδοι καθαρισμού είναι [7]:

- ❖ Στερεά - κυκλώνες, φίλτρα κεριού
- ❖ Υδρόθειο ( $H_2S$ ) - κλίνες  $ZnO$ , κλίνες ενεργού άνθρακα, στήλες απορρόφησης αμύνων (MEA, MDEA)
- ❖ Καρβονύλιο σουλφιδίου ( $CO_2$ )- υδρόλυση  $H_2S$ , ενεργός άνθρακα
- ❖ Αμμωνία ( $NH_3$ )- - wet based scrubbing, ειδική εγκατάσταση ενεργού άνθρακα, στήλες απορρόφησης
- ❖ Υδροκυάνιο ( $HCN$ ) - wet based scrubbing, ειδική εγκατάσταση ενεργού άνθρακα, στήλες απορρόφησης αμινών
- ❖ Πίτσες - θερμική πυρόλυση ή καταλυτική αναμόρφωση/πυρόλυση ατμού

## θερμός καθαρισμός

Ακόμα δεν είναι απόλυτα αποδεδειγμένο ότι ο καθαρισμός σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να ανταποκριθεί στις υψηλές απαιτήσεις καθαρότητας που έχουν οι διεργασίες της σύνθεσης και μετατόπισης(Shift).[7]

Αυτή η διαδικασία θα μπορούσε να είναι ανταγωνιστική σε περίπτωση που μετά την αεριοποίηση πραγματοποιηθεί αντίδραση μετατόπισης , η οποία γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Γενικά αυτού το είδος του καθαρισμού βελτιώνει την ολική απόδοση αλλά έχει αυξημένο κόστος κατασκευής και συντήρησης.[7]

- ❖ Ο καθαρισμός των σωματιδίων πραγματοποιείται με κεραμικά φίλτρα.
- ❖ Ο καθαρισμός των παραγώγων του αζώτου και του θείου μπορούν να αφαιρεθούν με διεργασίες απορρόφησης.
- ❖ Σε περίπτωση που δεν υπάρχει παρουσία  $H_2S$  ή  $NH_3$  μπορεί να αφαιρεθεί σε καταλυτή Ni.
- ❖ Το  $HCN$  δεν μπορεί να αφαιρεθεί επαρκώς, μειώνοντας τη διάρκεια ζωής των καταλυτών που υπάρχουν στο σύστημα.

## Αντίδραση Μετατόπισης Υδρατμού

Πρόκειται για μια διεργασία η οποία είναι ευρύτατα διαδεδομένη στην πετρελαιοχημική βιομηχανία, διότι χρησιμοποιείται στη διαδικασία παραγωγής της αμμωνίας και της μεθανόλης. Επιπλέον, χρησιμοποιείται και για την παραγωγή αερίων υψηλής περιεκτικότητας σε  $H_2$  τα οποία χρησιμοποιούνται σε κυψέλες καυσίμων και στις μονάδες συνδυασμένου κύκλου.

Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης της μεθανοποίησης, είναι απαραίτητο το αέριο να διαθέτει σε μια αναλογία το υδρογόνο ( $H_2$ ) και το μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ ).

Η αναλογία αυτή είναι απαραίτητη διότι κατά την μεθανοποίηση αντιδράνε μεταξύ τους 1 mol  $CO$  με 3 mol  $H_2$ , άρα είναι απαραίτητο να υπάρχει στο αέριο λόγος mol  $H_2/CO$  ίσος με τρία.

Ωστόσο, το γεγονός ότι οι περισσότεροι αεριοποιητές παράγουν αέριο με τον αντίστοιχο λόγο να κυμαίνεται μεταξύ του 0,3 και 1,8 [8], καθιστά απαραίτητο να εισάγουμε πριν την μεθανοποίηση μια ακόμα διεργασία, την αντίδραση μετατόπισης υδρατμού (Water Gas Shift, WGS).

Κατά την συγκεκριμένη διεργασία, προσθέτουμε ατμό στο αέριο έτσι ώστε με την βοήθεια ενός καταλύτη να πραγματοποιηθεί η παρακάτω αντίδραση[9]:



Στον βιομηχανικό τομέα χρησιμοποιούνται δυο τύποι καταλυτών[10]:

- ❖ Ο πρώτος είναι ένας καταλύτης υψηλής θερμοκρασίας, ο οποίος αποτελείται από οξείδια σιδήρου και χρωμίου. Χρησιμοποιείται στους 400-500 °C με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μείωση του μονοξειδίου σε ποσοστά περίπου 2-5 %.[10]
- ❖ Ο δεύτερος τύπος καταλύτη αποτελείται από χαλκό, οξείδια του ψευδαργύρου. Χρησιμοποιείται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 200-400 °C, με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωση του μονοξειδίου σε ποσοστό 1%.

Από θερμοδυναμική άποψη, έχει αποδειχτεί ότι στη συγκεκριμένη αντίδραση η μετατροπή περιορίζεται στις υψηλές θερμοκρασίες από τις εξισώσεις ισορροπίας και στις χαμηλές από την κινητική της αντίδρασης.

Σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις συνήθως χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός των δυο αυτών συστημάτων με μια ενδιάμεση ψύξη.[10]

Επιπλέον, η ποσότητα του ατμού που θα προστεθεί θα πρέπει να είναι ελεγχόμενη. Μεγάλη ποσότητα ατμού στο αέριο μπορεί να προκαλέσει τη διάσπαση που μεθανίου, ενώ σε πολύ μικρή ποσότητα θα παρουσιαστεί η δημιουργία στερεού άνθρακα.

## Μεθανοποίηση

### Γενικές αρχές

Πρόκειται για μια καταλυτική διεργασία η οποία έχει μελετηθεί διεξοδικά από το 1902, όταν ο Sabatier και ο Senderens δημοσίευσαν την κλασική μελέτη τους για καταλύτες νικελίου (Ni). Από το 1925, είχαν εντοπιστεί πολλοί αποτελεσματικοί μεταλλικοί καταλύτες [11].

Η μεθανοποίηση χρησιμοποιείται σε αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές.

Οι κύριες εφαρμογές της είναι [12] :

- ❖ Στην απομάκρυνση των οξειδίων του άνθρακα (CO, CO<sub>2</sub>) από το αέριο που χρησιμοποιείται για την σύνθεση της αμμωνίας.
- ❖ Στη δημιουργία του SNG.
- ❖ Στη διεργασία Fisher-Tropsch.

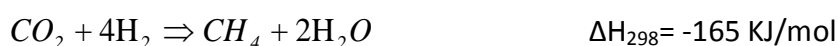
Σε διατάξεις δημιουργίας αμμωνίας τα CO, CO<sub>2</sub> είναι δηλητήρια για τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται και για το λόγο αυτό οι συγκεντρώσεις τους στο αέριο θα πρέπει να είναι παρά πολύ μικρές, της τάξεως ppm [13].

Αλλά ακόμα και στη δημιουργία του SNG το τελικό προϊόν θα πρέπει να έχει αποδεσμευτεί από το CO, CO<sub>2</sub>.

Η μεθανοποίηση πρόκειται για μια καταλυτική διεργασία κατά την οποία με την βοήθεια ενός καταλύτη το υδρογόνο αντιδρά με το μονοξείδιο και παράγεται μεθάνιο.

Επίσης σε περίπτωση που το αέριο περιέχει και άλλους υδρογονάνθρακες όπως αιθυλένιο και ΒΤΧ, μπορούν να μετατραπούν σε μεθάνιο εάν το επιτρέπει ο τύπος του καταλύτη που χρησιμοποιείται. [14]

Οι κύριες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διεργασία είναι οι ακόλουθες :



Από τις παραπάνω αντιδράσεις παρατηρούμε ότι η διεργασία είναι αρκετά εξώθερμη.

Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που παράγεται έχει την μορφή θερμότητας.

Η θερμότητα πρέπει να απομακρυνθεί άμεσα για την προστασία του καταλύτη.

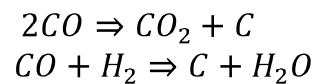
Η αφαίρεση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους εξής τρόπους :

- I. Με ανακυκλοφορία του προϊόντος με σκοπό να κρατηθεί σε χαμηλά επίπεδα η θερμοκρασία.
- II. Με εξωτερική ψύξη
- III. Με χρησιμοποίηση της θερμότητας για την παραγωγή ατμού.

Εκτός από την θερμότητα, κατά την αντίδραση θα πρέπει να προσεχθεί και η δημιουργία στερεού άνθρακα.

Η δημιουργία του άνθρακα είναι ανεπιθύμητη διότι επηρεάζει την απόδοση του καταλύτη. Τα σωματίδια άνθρακα κατακάθονται πάνω στον καταλυτή και του μειώνουν έτσι την ενεργό επιφάνεια άρα και την απόδοσή του.

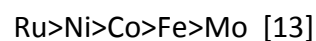
Ο άνθρακας δημιουργείται από τις παρακάτω αντιδράσεις(Boudouard):



### Καταλύτες

Οι καταλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μεθανοποίηση μελετούνται από το 1920.[13]

Οι πιο σημαντικοί καταλύτες σε σειρά δραστηριότητας είναι:



Οι καταλύτες οι οποίοι κατά πλειονότητα χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία έχουν σαν βάση το Ni. Αυτό οφείλεται κυρίως στο χαμηλό κόστος αγοράς. Ο Ru έχει πιο υψηλή δραστηριότητα από το Ni, αλλά επειδή έχει υψηλό κόστος αγοράς δεν χρησιμοποιείται ευρύτατα στην βιομηχανία.

Όλοι οι εμπορικοί καταλυτές παρουσιάζουν ένα σημαντικό πρόβλημα, αυτό είναι η μικρή αντοχή τους στις ενώσεις του θείου (S).

Γενικότερα το θείο είναι το βασικότερο δηλητήριο του καταλύτη. Το θείο παρουσιάζεται στο αέριο με την μορφή του υδρόθειου (H<sub>2</sub>S), για αυτό και η συγκέντρωσή του στο αέριο δεν πρέπει να ξεπερνάει τα μερικά ppm.

## Ρουθίνιο

Πρόκειται για ένα πολύ ενεργό καταλύτη αλλά το μεγάλο κόστος του είναι ο κύριος λόγος που σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις δεν προτιμάται να χρησιμοποιηθεί.

Ένα μεγάλο του πλεονέκτημα όμως είναι ότι μπορεί να παράγει μεθάνιο στους 300 °C και σε ατμοσφαιρική πίεση. Ωστόσο τα παράγωγα του θείου ακόμα και σε μικρές ποσότητες τον απενεργοποιούν άμεσα.

## Νικέλιο

Πρόκειται για τον πιο διαδεδομένο καταλύτη στο εμπόριο, λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων που διαθέτει.

Τα κύρια πλεονεκτήματα του είναι:

- Το χαμηλό κόστος
- Είναι αρκετά αποτελεσματικός εξαιτίας της μεγάλης ενεργής επιφάνειας του
- Είναι πολύ πιο εκλεκτικός στο μεθάνιο σε σχέση με τους υπολοίπους καταλύτες

Το μειονέκτημά του είναι ότι δηλητηριάζεται πολύ εύκολα από το θείο και τα παράγωγά του.

## Κοβάλτιο – Σίδηρος

Το κοβάλτιο πρόκειται για έναν εξαιρετικά ενεργό καταλύτη για μεθανοποίηση.

Ωστόσο δεν είναι τόσο διαδεδομένος διότι έχει την τάση να ευνοεί τη δημιουργία άνθρακα πολύ περισσότερο από το νικέλιο, στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας.

Ο καταλύτης σιδήρου είναι και αυτός αρκετά ενεργός, ωστόσο έχει μικρό ρυθμό παραγωγής μεθανίου και ευνοεί τη δημιουργία στερεού άνθρακα ακόμα και σε μεγάλους λόγους  $H_2/CO$ .

## Μολυβδαίνιο

Πρόκειται για καταλύτη ο οποίος χαρακτηρίζεται για την αντοχή του στο θείο.

Το μολυβδαίνιο παρουσιάζει εκλεκτικότητα στο μεθάνιο της τάξεως 79-90 %. Η παρουσία  $H_2S$  σε μικρές συγκεντρώσεις επηρεάζει την αποδοτικότητα του και οδηγεί στην παραγωγή  $C_3-C_5$ .

Συνήθως οι καταλύτες μολυβδαινίου συνδυάζονται με νικελίου (Ni-Mo). Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται καλύτερη απόδοση και συνάμα περισσότερη αντοχή στο θείο και τα παράγωγα του.

## *Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση*

Θεωρείται ότι η σύσταση και η θερμοκρασία του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση (synthesis gas, syngas) είναι ένας από του σημαντικότερους παράγοντες για την απόδοση της μεθανοποίησης [15].

Συγκεκριμένα οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την αντίδραση είναι[15] :

- I. ο λόγος  $H_2/CO$*
- II. Η ποσότητα  $CO_2$*
- III. Η παρουσία υδρογονανθράκων*
- IV. Η παρουσία δηλητηρίων*
- V. Η θερμοκρασία και η πίεση*
- VI. Η ποσότητα ατμού*

### *Ο λόγος $H_2/CO$*

Από την μορφή της αντίδρασης της μεθανοποίησης μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι ο λόγος του υδρογόνου ( $H_2$ ) προς το μονοξείδιο ( $CO$ ) θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 3 για έχουμε πλήρη μετατροπή του αερίου και εξάντληση του  $H_2$ .

Ωστόσο, σε μια έρευνα που είχε πραγματοποιηθεί στο παρελθόν [15] παρατηρήθηκε ότι σε μεγαλύτερες τιμές του λόγου δεν παρατηρείται αισθητή διαφορά στην τελική παραγωγή.

### *Ποσότητα $CO_2$*

Στο τελικό προϊόν της διεργασίας (SNG) είναι αναγκαίο να έχει μειωθεί το υδρογόνο ( $H_2$ ) στο ελάχιστο για την επίτευξη υψηλής θερμοδυναμικής αξίας.

Αυτό μπορεί πραγματοποιηθεί εάν το αέριο σύνθεσης περιέχει μια ποσότητα  $CO_2$  η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μειωθεί η περιεκτικότητα του  $H_2$  σε λιγότερο από 1 τοις εκατό, σύμφωνα με τους όρους της χημικής ισορροπίας από την αντίδραση μεθανοποίησης. Το πλεόνασμα  $CO_2$  πρέπει να αφαιρεθεί στο τέλος της διαδικασίας.

### *Η παρουσία υδρογονανθράκων:*

Έπειτα από την αεριοποίηση και τον καθαρισμό του αερίου υπάρχει σε μικρό ποσοστό η παρουσία υδρογονανθράκων στο αέριο. Κατά την μεθανοποίηση οι βιομηχανικοί καταλυτές (νικελίου) μετατρέπουν πλήρως τους ασταθείς υδρογονάνθρακες, όπως το αιθυλένιο και το προπυλένιο, σε μεθάνιο ενώ οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες όπως το αιθάνιο και το προπάνιο μετατρέπονται σε μεθάνιο μέχρι τις συγκεντρώσεις ισορροπίας του αιθανίου 50 ppm και 5 ppm προπανίου[15].



### *Η παρουσία δηλητηρίων*

Είναι γνωστό ότι το θείο, το χλώριο κ.λπ. είναι ισχυρά δηλητήρια για τους περισσότερους καταλύτες. Η παρουσία τους σε μεγάλες ποσότητες καταστρέφουν με την πάροδο του χρόνου τον καταλύτη. Το χλώριο δεν είναι ανιχνεύσιμο σε αέριο σύνθεσης. Η συνολική περιεκτικότητα σε θείο στο αέριο, με τη μορφή του  $H_2S$ ,  $COS$  και οργανικού θείου δεν πρέπει να υπερβαίνει το  $0,08 \text{ mg / Nm}$  με μέγιστες τιμές του  $0,12 \text{ mg / Nm}$  ολική περιεκτικότητα κατά μέσο όρο, το  $H_2S$  έχει μέγιστο επιτρεπτό όριο  $0,03 \text{ mg / Nm}$ [15].

### *Η θερμοκρασία και η πίεση*

Δεδομένου ότι η μεθανοποίηση εκ φύσεως είναι μια αρκετά εξώθερμη αντίδραση., το εύρος της θερμοκρασίας κυμαίνεται σύμφωνα με τα υπάρχουσα πειράματα στους  $300 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ωστόσο και οι θερμοκρασίες μέχρι και  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  είναι οριακά αποδεκτές. Η τελική επιλογή θερμοκρασίας εξόδου επιλέγεται με γνώμονα τη δυνατότητα λειτουργίας της εγκατάστασης , τις προδιαγραφές που πρέπει να επιτευχθούν στο τελικό προϊόν και το κόστος υλικού του αντιδραστήρα.

Η επίδραση της συνολικής πίεσης είναι περιορισμένη. Για λόγους προδιαγραφών του τελικού αερίου η σχετικά υψηλή πίεση είναι προτιμότερη.

Η πίεση στην μεθανοποίηση εξαρτάται από την πίεση της αεριοποίησης και την πτώση πίεσης σε όλη την εγκατάσταση.

### *Η ποσότητα ατμού*

Η παρουσία του ατμού στο αέριο είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Ωστόσο το ζητούμενο είναι η ποσότητα που πρέπει να περιέρχεται σε αυτό.

- Μικρή ποσότητα προκαλεί τη δημιουργία στερεού άνθρακα (Boudouard).
- Μεγάλη ποσότητα μπορεί να προκαλέσει αδρανοποίηση του καταλύτη μέχρι και 23%[13].

## Μελέτες

### Σταθερότητα αντιδραστήρα

Επειδή η αντίδραση μεθανοποίησης είναι εξαιρετικά εξώθερμη, είναι κατανοητό ότι η θερμοκρασία του αντιδραστήρα θα μπορούσε να υπερβεί την αδιαβατικά υπολογιζόμενη θερμοκρασία ισορροπίας σε ορισμένες συνθήκες λειτουργίας και σε ορισμένες διαμορφώσεις του αντιδραστήρα.

Μια πρώτη προσέγγιση είναι να ελεγχθεί η σταθερότητα χωρίς να απαιτείται η επίλυση πολλών μερικών διαφορικών εξισώσεων οι οποίες εμπλέκονται.

Σε μια αδιαβατικά σταθερή κατάσταση συστήματος, η θερμοκρασία του αερίου πρέπει να βρίσκεται μεταξύ των αρχικών και τελικών θερμοκρασιών ισορροπίας.

Η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του καταλύτη και του αερίου είναι ανάλογη με το ποσοστό αντίδρασης αν ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας του αερίου θεωρηθεί σταθερός.[16]

Ως εκ τούτου, επαρκή συνθήκη για το σύστημα, ώστε να είναι σταθερό, είναι να μειώνεται η ταχύτητα αντίδρασης σε σχέση με την απόσταση από τον αντιδραστήρα.

Άρα μια επαρκής έκφραση για τη σταθερότητα είναι[16]:

$$\frac{dr}{dZ} \leq 0$$

Ωστόσο, στο συγκεκριμένο σύστημα το αντιδρών CO μειώνεται με τον χρόνο και έτσι η παραπάνω συνθήκη ισούται με:

$$\frac{dr}{d(X_{CO})_g} \geq 0$$

Το ποσοστό αντίδρασης είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας καταλύτη, και η συγκέντρωση CO κοντά στην επιφάνεια με τη σειρά της εξαρτάται από τη συγκέντρωση CO στο αέριο.

Για σταθερή κατάσταση και παραμερίζοντας τις δευτερεύουσες επιπτώσεις της θερμοκρασίας και της σύνθεσης του αερίου στις φυσικές του ιδιότητες, μπορεί κανείς να αποδείξει ότι η εξίσωση παίρνει την τελική μορφή[16]:

$$\frac{dr}{d(X_{CO})_g} = \frac{\left[ \frac{\theta r}{\theta(X_{CO})_s} \right] - \Delta H/c_g \left( \frac{\theta r}{\theta T_s} \right)}{1 + \left( \left( \frac{1}{h_m \rho_g} \right) \left( \frac{\theta r}{\theta(X_{CO})_s} \right) \right) - \Delta H/h_t \left( \frac{\theta r}{\theta T_s} \right)}$$

Στη δεξιά πλευρά της εξίσωσης, παρουσιάζεται η κινητική της αντίδρασης από πλευράς των προϋποθέσεων του καταλύτη.

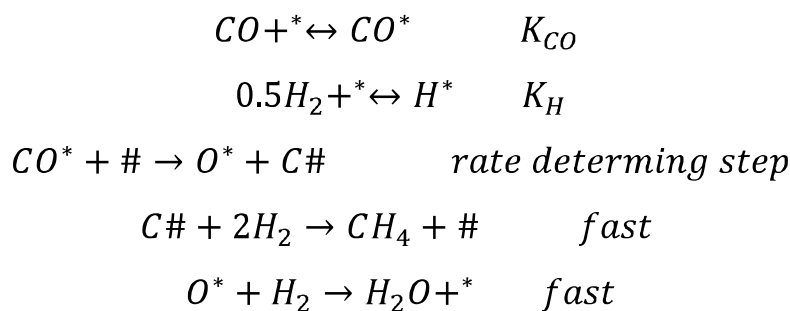
Σημειώνοντας ότι η ποσότητα αυτή είναι μεγαλύτερη από μηδέν, εάν ο ρυθμός αντίδρασης είναι ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι σύμφωνα με την κινητική πρόταση του Wen το σύστημα είναι πάντα σταθερό[16].

### Κινητική

Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί διαφορά μοντέλα για την κατανόηση της διεργασίας της μεθανοποίησης από άποψη της κινητικής των αντιδράσεων.

Η πιο αντιπροσωπευτική θεωρία που έχει αναπτυχθεί αναφέρεται στη χρήση μηχανισμού όπου τα μόρια του μονοξειδίου (CO) ανταγωνίζονται με τα άτομα του υδρογόνου (H<sub>2</sub>) για τύπου 1 τοποθεσίες (\*) στην επιφάνεια του νικελίου και τα άτομα του CO αποσπώνται σε τύπου 2 τοποθεσίες (#), οι οποίες για τις συνθήκες που πραγματοποιείται η αντίδραση είναι πάντα ελεύθερες.

Αναλυτικά ο μηχανισμός είναι[17]:



Η τρίτη στην σειρά αντίδραση θεωρείται η καθοριστική για την συνολική πορεία της αντίδρασης. Ενώ οι δυο πρώτες πραγματοποιούνται τόσο γρήγορα με αποτέλεσμα τα CO\* και H\* να βρίσκονται σε χημική ισορροπία με το CO και H<sub>2</sub> αντίστοιχα.

Τέλος, οι δυο τελευταίες αντιδράσεις πραγματοποιούνται και αυτές με την σειρά τους σε γρήγορο ρυθμό με αποτέλεσμα οι μορφές C# και H\* να αντιδράνε άμεσα.

Ο μηχανισμός αυτός είναι πολύ απλός και δεν περιγράφει την αμφίδρομη σειρά αντίδρασης του οξειδίου (CO) που παρατηρήθηκαν σε υψηλές πιέσεις του CO από Schoubye και Polizotti και Schwarz[31].

Ωστόσο, η αμφίδρομη σειρά αντίδρασης του CO θα μπορούσε να περιληφθεί στο μοντέλο με την παραδοχή ότι απορροφάται το CO σε θέσεις επιπέδου 2, στις υψηλές πιέσεις CO.

Ο λόγος των σταθερών ισορροπίας για CO μόρια και για τα άτομα H προσδιορίζεται από πειραματικά δεδομένα.

Χρησιμοποιώντας τις σταθερές ισορροπίας για τις αντιδράσεις, η δραστηκότητα δίνεται από τον τύπο :

$$Act. = N_S k_5 \theta_{CO^*} \theta_{\#} = N_S k_5 K_{CO} p_{CO} \theta_* =$$

$$N_S k_5 \frac{K_{CO} p_{CO}}{1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2}^{0,5}}$$

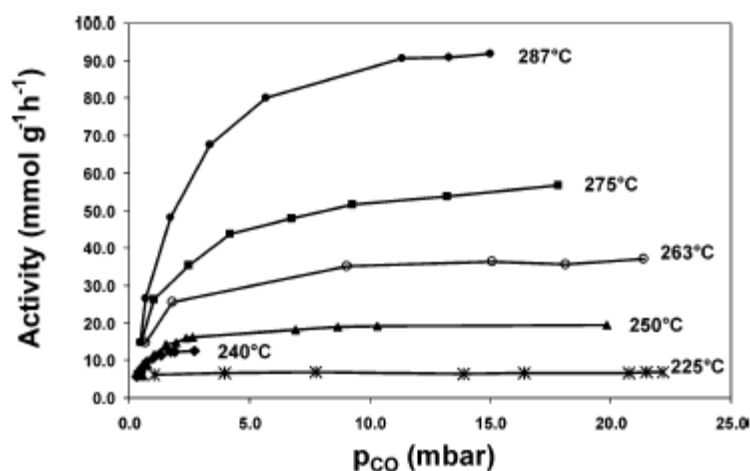
Οπού  $\theta_{CO^*}$  και  $\theta_*$  είναι οι καλύψεις των μορίων CO και ελεύθερες περιοχές σε χώρους τύπου 1 αντίστοιχα και  $\theta_{\#}$  είναι η κάλυψη των ελεύθερων χώρων σε τύπου 2 τοποθεσίες. Το  $k_5$  είναι η σταθερά της τρίτης αντίδρασης και  $N_S$  είναι ο αριθμός των ενεργών (τύπου 1 και 2) τοποθεσιών ανά γραμμάριο.

Τέλος, η δραστηκότητα (Act) την ορίζουμε ως τον αριθμό των γραμμομορίων CO μορίων που μετατρέπονται ανά γραμμάριο καταλύτη ανά μονάδα χρόνου.

## Επίδραση μερικής πίεσης μονοξειδίου

Στη Δανία[31] πραγματοποιήθηκε μια σειρά από πειράματα κατά τα οποία εξετάζεται το ποσοστό μεθανοποίησης του μονοξειδίου(CO) σε ένα καταλυτή Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ως συνάρτηση της μερικής πίεσης του CO.

Η συγκέντρωση του CO στον αντιδραστήρα άλλαξε καθώς ο λόγος H<sub>2</sub>/CO του μείγματος μεταβαλλόταν. Ο ρυθμός της μεθανοποίησης του CO καθορίζεται από την μετατροπή του CO στον αντιδραστήρα και παρίσταται ως συνάρτηση της πίεσης CO στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.



Εικόνα 4. Δραστηριότητα μεθανοποίησης CO σε καταλυτή Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> σε ολική πίεση 1.4 bar συνάρτηση της p<sub>CO</sub> για 6 θερμοκρασίες [18]

Όπως φαίνεται από το σχήμα, έχουμε αύξηση της δραστηριότητας με την μερική πίεση του CO σε χαμηλές τιμές και σταθεροποίηση σε σταθερή τιμή στις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Σε υψηλές συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα η σειρά αντίδρασης σε p<sub>CO</sub> είναι μηδέν. Σε ακόμη υψηλότερες συγκεντρώσεις CO παρατηρήθηκε μείωση της δραστηριότητας και, κατά συνέπεια, αρνητική σειρά αντίδρασης p<sub>CO</sub>.

Τα δεδομένα στο παραπάνω σχήμα δείχνουν ότι το μέγιστο της δραστηριότητας μπορεί να επιτευχθεί σε μεγάλες μερικές πιέσεις μονοξειδίου και καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.

Υπάρχουν τουλάχιστον δύο εξηγήσεις για αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα.

Πρώτον, οι περιορισμοί της διάδοσης σε υψηλές μετατροπές του CO θα μπορούσε να μειώσει την δραστηριότητα του καταλύτη σε χαμηλές συγκεντρώσεις CO.

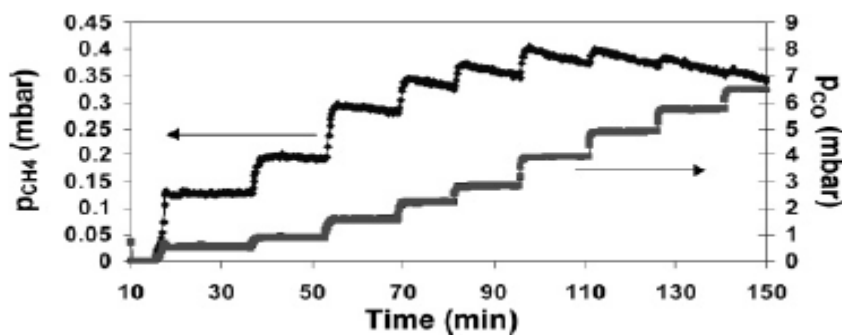
Δεύτερον, η απώλεια της δραστηριότητας σε χαμηλές συγκεντρώσεις CO θα μπορούσε να οφείλεται στην εγγενή κινητική συμπεριφορά της επιφάνειας του νικελίου.

Για να αποφευχθεί ο περιορισμός στη διάχυση σε χαμηλές συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα, ο ρυθμός μεθανοποίησης του CO μετρήθηκε πάνω σε τμήματα νικελίου[17].

Ο ρυθμός μεθανοποίησης στους 300 ° C ως συνάρτηση της συγκέντρωσης CO στον αντιδραστήρα απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα για καταλυτή νικελίου διαμέτρους με 4 μm και 22 μm. Ο ρυθμός μεθανοποίησης για τα δύο είδη τμημάτων νικελίου φαίνεται να ταυτίζεται στις υψηλές συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα.

Απενεργοποίηση της επιφάνειας του νικελίου παρατηρήθηκε σε θερμοκρασίες άνω των 350 ° C. Η απενεργοποίηση πιθανώς σχετίζεται με σχηματισμό του άνθρακα και φυσικό μπλοκάρισμα της επιφάνειας. Η κατακρήνη των λιγότερο αντιδραστικών ανθρακούχων ενώσεων είναι γνωστό φαινόμενο κατά την μεθανοποίηση[31].

Η απενεργοποίηση ήταν ταχύτερη σε υψηλές θερμοκρασίες και σε υψηλές συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα. Η εικόνα 5 δίνει την εξάρτηση του χρόνου του CH<sub>4</sub> και των συγκεντρώσεων CO στο εσωτερικό του αντιδραστήρα στην υψηλότερη θερμοκρασία που χρησιμοποιείται στην αυτή τη μελέτη, 400 ° C. Η απενεργοποίηση που παρατηρείται είναι ιδιαίτερα έντονη για τις υψηλές πιέσεις CO.



Εικόνα 5. Πιέσεις CH<sub>4</sub> και CO κατά τη διάρκεια της μεθανοποίησης στο 400 °C συνάρτηση του χρόνου [18]

Οι καμπύλες έδειξαν αύξηση της δραστηριότητας σε χαμηλές συγκεντρώσεις CO και σταθεροποίηση της δραστηριότητας σε υψηλές συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα.

Αυτό το σχήμα είναι συνέπεια της κινητικής αντίδρασης της μεθανοποίησης.

Σε χαμηλές πιέσεις CO, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει γραμμικά με το  $p_{CO}$ .

Σε υψηλές πιέσεις CO ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του CO.

Στις ενδιάμεσες πιέσεις, η αντίδραση του CO είναι θετική και μικρότερη από την μονάδα.

## Υπάρχουσες Εγκαταστάσεις

Μέχρι στιγμής έχουν πραγματοποιηθεί σε όλο τον κόσμο πειράματα τα οποία είχαν κύριο σκοπό την μελέτη της μεθανοποίησης.

Στο Ινστιτούτο του Ιλινόις στο Σικάγο [16] πραγματοποιήθηκε μια έρευνα με σκοπό τον έλεγχο καταλυτών κατάλληλων για μεθανοποίηση και η χρησιμοποίηση ενός συστήματος IGT HYGAS για την παραγωγή αερίου από άνθρακα.

Σε μικρή μονάδα εργαστηριακών δοκιμών πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές για εμπορικούς καταλυτές. Χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας σταθερής κλίνης υπό τις αναμενόμενες συνθήκες λειτουργίας. Το συνθετικό αέριο είχε την ακόλουθη σύνθεση:

Συστατικά	Σύσταση mole %
CO	3,5 – 12,7
CO <sub>2</sub>	0,6 – 3,2
H <sub>2</sub>	18,8 – 57,5
CH <sub>4</sub>	24,3 – 72,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,1 – 1,3
N <sub>2</sub>	1,2 – 4,0

Πίνακας 1. Σύσταση αερίου [16]

Από το αέριο απομακρύνθηκε το θείο σε συγκέντρωση μικρότερο του 1 ppm χρησιμοποιώντας κλίνες ενεργού άνθρακα και οξειδίου του ψευδαργύρου.

Οι συνθήκες λειτουργίας με τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν :

Θερμοκρασία : 335 °C

Πίεση : 68.9 bar

Καταλυτής : Νικέλιο

Η E. ON Sverige AB κατασκευάζει μια εγκατάσταση συνδυασμένης παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας που τροφοδοτείται με φυσικό αέριο στο Malmö, Σουηδία[18].

Για να υποκαταστήσει το φυσικό αέριο, η παραγωγή βιοαερίου με θερμική αεριοποίηση της βιομάζας είναι υπό μελέτη. Μία από τις τεχνολογίες για τη θερμική αεριοποίηση που μελετάται από την E. ON Sverige AB ονομάζεται Twin-Bed αεριοποίηση. Είναι ένα είδος αλλοθερμικής αεριοποίησης που παράγει ένα αέριο με μια μέση θερμογόνο ικανότητα, χωρίς αραίωση από το άζωτο.

Επί του παρόντος υπάρχουν τρεις υφιστάμενες μονάδες αεριοποίησης το SilvaGas, η FICFB( Fast Internally Circulating Fluidized Bed), και το MILENA( Multipurpose Integrated Lab-unit for Explorative and iNovative Achievements).

Το αέριο προϊόν από τον αεριοποιητή πρέπει να καθαριστεί από τα σωματίδια και τη πίσσα. Αυτές οι διαδικασίες καθαρισμού επιλέγονται σύμφωνα με το σκοπό που πρόκειται το αέριο να χρησιμοποιηθεί. Η πιο αποτελεσματική τεχνική για την αφαίρεση της πίσσας στην παραγωγή bio-SNG με την συγκεκριμένη τεχνολογία αεριοποίηση είναι το scrubbing , δεδομένου ότι δεν επηρεάζει το μεθάνιο και η πίσσα μπορεί εύκολα να επιστραφεί στον καυστήρα του αεριοποιητή. Για την απομάκρυνση των σωματιδίων χρησιμοποιείται είτε κυκλώνα ή ένα φίλτρο ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων.

Ακόμη και αν οι αεριοποιητές παράγουν αέριο πλούσιο σε μεθάνιο, είναι αναγκαίο να εισαχθεί ένα βήμα μεθανοποίησης μετά την αεριοποίηση και τον καθαρισμό του αερίου για να επιτευχθεί ο απαιτούμενος δείκτης Wobbe. Στην μεθανοποίηση το H<sub>2</sub> και το CO αντιδρά σε καταλυτή με βάση Ni.

Τέλος, το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό που σχηματίζονται πρέπει να αφαιρεθούν. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με την πλυντρίδας <sup>™</sup> Selexol για την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> και τη ψύξη του αερίου για την απομάκρυνση του νερού.

Το συγκεκριμένο σύστημα λειτουργεί και σε ατμοσφαιρική πίεση αλλά και σε μεγαλύτερη.

Και οι αποδόσεις που προέκυψαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα[19]:

	SilvaGas	SilvaGas	FICFB	MILENA
Μετατροπή άνθρακα [%]	60	70	70	80
Απόδοση βιομάζας σε SNG [%]	-	57	54	66,3
Ολική απόδοση διεργασίας	75	83	97	82
Θερμογόνος Ικανότητα αερίου [Nm <sub>3</sub> /Kg]	0,66	0,77	1,02	0,82

Πίνακας 2. Αποδόσεις συστήματος [19]



Σε μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε στη Δανία πάνω στην μεθανοποίηση, προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα[20]:

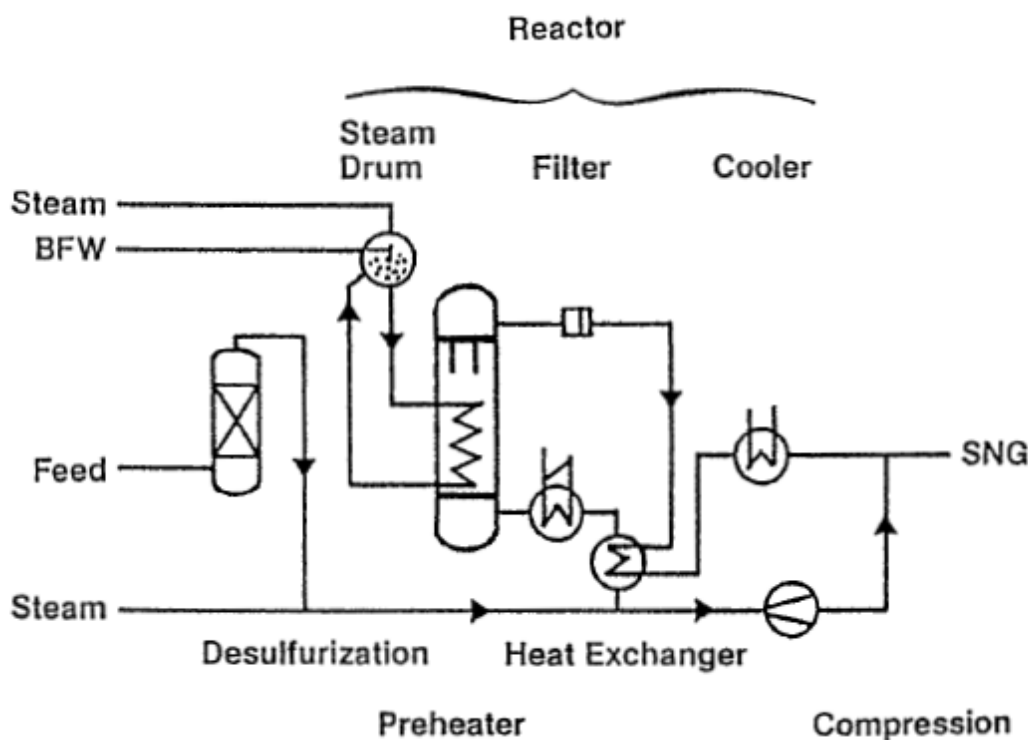
- ❖ Υψηλή μερική πίεση του μονοξειδίου του άνθρακα οδηγεί σε φαινόμενα χαμηλής θερμοκρασίας που πρέπει να εξαλειφθούν σε βιομηχανική λειτουργία.
- ❖ Ο σχηματισμός καρβονιλίου νικελίου οδηγεί στην υπερβολική ανάπτυξη των κρυστάλλων νικελίου και η κατακάθιση ενός 'καθρέφτη' νικελίου σε υψηλές θερμοκρασίες, ως αποτέλεσμα της αποσύνθεσης των καρβονιλίων. Αυτός ο 'καθρέφτης' μπορεί επίσης να αποτελεί ένδειξη του σχηματισμού καρβονιλίου νικελίου στον εξοπλισμό και ειδικότερα στον αντιδραστήρα μεθανοποίησης . Στην πράξη, ο σχηματισμός καρβονιλίων δεν είναι πρόβλημα πάνω από τους 300°C.
- ❖ Η υδρογόνωση των προσροφημένων ειδών άνθρακα σε μεθάνιο μπορεί να συνοδεύεται από αργή διαμόρφωση των λιγότερο αντιδραστικών αλυσίδων υδρογονανθράκων παρόμοια με το Fischer-Tropsch. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε παρεμπόδιση της ενεργού επιφανείας νικελίου με αποτέλεσμα την αλλαγή των προφίλ θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Αυτό το φαινόμενο (β-απενεργοποίησης) αντιστοιχεί στο σχηματισμό των β-ανθράκων που παρατηρήθηκαν από τον Wise. Στην πράξη, η β-απενεργοποίηση εξουδετερώνεται από την επιλογή των παραμέτρων λειτουργιών (CO-μερικής πίεσης, της θερμοκρασίας εισόδου, απομάκρυνσης του θείου κλπ).

## Comflux

Η διεργασία Comflux είναι ένας αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης που χρησιμοποιεί καταλυτή Ni, υπό πίεση[11].

Χρησιμοποιείται για τη μετατροπή αερίων πλούσια σε CO σε SNG σε ένα μόνο βήμα. Η διαδικασία αυτή εκτελεί και τις δύο αντιδράσεις, αντίδραση μετατόπισης και μεθανοποίησης, ταυτόχρονα σε ενιαίο αντιδραστήρα με πλήρη μετατροπή του CO. Το νερό που δημιουργείται στην αντίδραση της μεθανοποίησης είναι διαθέσιμο για την αντίδραση μετατόπισης. Έτσι, ένα αέριο με  $H_2/CO < 3$  μπορεί να μεθανοποιηθεί χωρίς την προσθήκη επιπλέον ατμού.

Ένα απλουστευμένο διάγραμμα ροής της διαδικασίας Comflux εμφανίζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 6. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής του συστήματος COMFLUX [5]

Το αρχικό αέριο προθερμαίνεται με ανταλλαγή θερμότητας με το τελικό προϊόν της αντίδρασης και στη συνέχεια διοχετεύεται στο αντιδραστήρα.

Το αέριο διαπερνά τον καταλύτη, και η μεθανοποίηση και η αντίδραση μετατόπισης(WGS) πραγματοποιούνται ταυτόχρονα στον αντιδραστήρα. Η αξονική κλίση θερμοκρασίας στην ρευστοποιημένη κλίνη είναι εξαιρετικά μικρή, και ο αντιδραστήρας λειτουργεί με υψηλά φορτία σχεδόν ισοθερμικά.

Θερμαινόμενα σωματίδια του καταλύτη ψύχονται αρκετά γρήγορα από την ανάμειξη με ψυχρότερα σωματίδια και από την επαφή με εναλλάκτες θερμότητας, έτσι ώστε η υψηλή θερμότητα της αντίδρασης μεθανοποίησης δεν προκαλεί υπερθέρμανση του αντιδραστήρα.

Το παράγωγο αέριο, με λιγότερο από 0,1% κατ'όγκο CO ψύχεται και το νερό συμπυκνώνεται. Εάν το αρχικό αέριο έχει  $H_2/CO < 3$ , το  $CO_2$  που σχηματίζεται με την αντίδραση πρέπει να αφαιρεθεί για να ανταποκριθεί στις προδιαγραφές του φυσικού αερίου. Το τελικό προϊόν είναι SNG με θερμογόνο ικανότητα 926-1016 BTU / SCF και χημικές ιδιότητες ταυτόσημες με του φυσικού αερίου.

Οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι [11]:

Θερμοκρασία : 400-500 °C

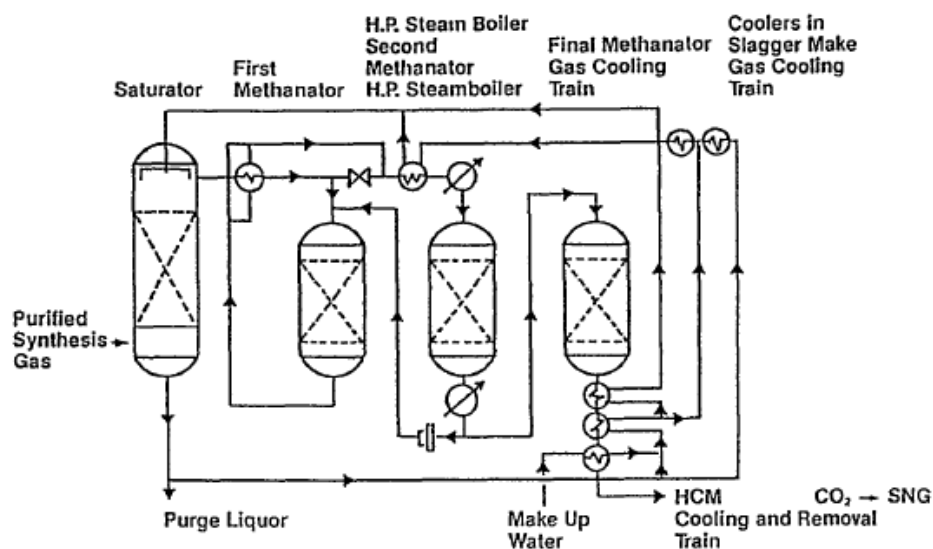
Πίεση :20-60 bar

## HICOM

Η HICOM είναι μια διαδικασία στερεής κλίνης και αναπτύσσεται από τη British Gas Corporation[11] για να διαχειρίζεται αέρια με σχετικά χαμηλό λόγο  $H_2/CO$ .

Συνήθως χρησιμοποιούνται αέρια που παράγονται από αεροποιητές όπως η BGC / Lurgi, KRW (ρευστοποιημένης-κλίνης), U-GAS (ρευστοποιημένης κλίνης), Shell, και Texaco.

Χρησιμοποιείται μια σειρά από στάδια μεθανοποίησης η οποία περιλαμβάνει ένα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.



Εικόνα 7. διάγραμμα ροής HICOM[11]

Η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της θερμοκρασίας σε κάθε στάδιο είναι η ανακύκλωση αερίου.

Η ποσότητα του αερίου που ανακυκλοφορείται ελαχιστοποιείται μέσω διέλευσής του από τουλάχιστον δύο στάδια, με την προσθήκη φρέσκου αερίου σε κάθε στάδιο.

Το παράγωγο αέριο από τα πρώτα στάδια βοηθά στον έλεγχο της θερμοκρασίας.

Με αυτή την μέθοδο σε κάθε στάδιο του αντιδραστήρα αποβάλλεται η υψηλή θερμότητα που δημιουργείται[11].

Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας χρησιμοποιεί καταλύτη με βάση το νικέλιο. Επιπλέον, το πρόβλημα της δημιουργίας άνθρακα στον αντιδραστήρα αντιμετωπίζεται με την χρήση ατμού.

Το συγκεκριμένο σύστημα λειτουργεί σε ένα εύρος πιέσεων 25-70 bar και θερμοκρασίας 460-640 °C.

### Υγρή μεθανοποίηση

Στο Chem. System Inc[11], έχουν αναπτύξει ένα σύστημα μεθανοποίησης υγρής φάσης, στο οποίο ένας κοκκώδης καταλυτής νικελίου (Ni) είναι βυθισμένος σε μια κλίνη με ορυκτό λάδι, το οποίο χρησιμεύει για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα.

Η ρευστοποίηση του καταλύτη γίνεται από την κυκλοφορία λαδιού και του SG μέσω του αντιδραστήρα. Σε μια μεγάλης κλίμακας διαδικασία, η θερμότητα ανακτάται από το λάδι και από τα θερμά αέρια. Στα τροφοδοτούμενα αέρια με λόγο  $H_2/CO < 3$ , προστίθενται ατμός και έτσι εξαναγκάζεται η αντίδραση μετατόπισης.

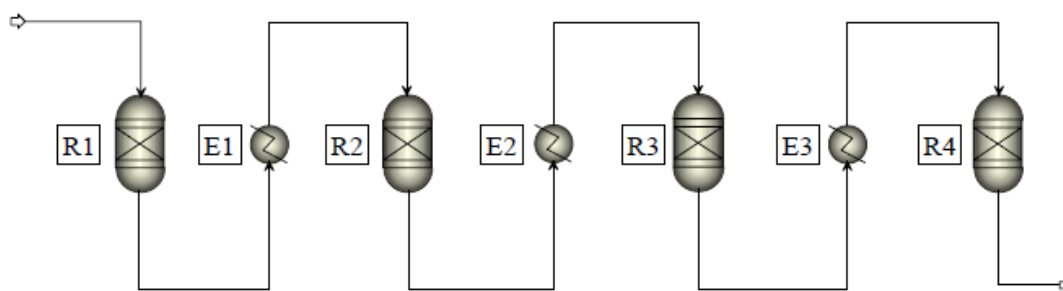
Συνήθως χρειάζονται πολλαπλοί αντιδραστήρες έτσι ώστε να αντιδράσει όλο το CO, δηλαδή η συγκέντρωσή του στο τελικό προϊόν να είναι μικρότερη του 0,1%. Θερμοκρασίες λειτουργίας είναι μεταξύ 300°C και 380°C και πιέσεις μεταξύ 20 bar και 69 bar.

Η μετατροπή του CO είναι αρκετά ικανοποιητική, αλλά η εναπόθεση άνθρακα και η αποσύνθεση του καταλύτη είναι τα σημαντικότερα προβλήματα που παρουσιάζονται σε ορισμένες συνθήκες λειτουργίας.

Στο ECN πραγματοποιείται ένα πρόγραμμα με σκοπό την παραγωγή SNG [21].

Για την μεθανοποίηση χρησιμοποιήθηκε ένα διαβατικό σύστημα αντιδραστήρων. Επειδή οι αντιδράσεις είναι αρκετά εξώθερμες, η θερμοκρασία αυξάνεται σημαντικά στα αδιαβατικά συστήματα. Η θερμοδυναμική ισορροπία μπορεί εύκολα να επιτευχθεί, αλλά με περιορισμένο μετασχηματισμό.

Για την επίτευξη υψηλών μετασχηματισμών η θερμοκρασία πρέπει να μειωθεί. Συνήθως, αυτό επιτυγχάνεται με εσωτερική ψύξη των αντιδραστήρων ή με αέριο που ανακυκλώνεται π.χ. Haldor-Topsøe και Lurgi. Το απλούστερο σύστημα, ωστόσο, περιλαμβάνει μια σειρά (αδιαβατικών) αντιδραστήρων με ενδιάμεσους εναλλάκτες θερμότητας. Η εφαρμογή ενός τέτοιου συστήματος χρησιμοποιείται συνήθως σε συστήματα χαμηλών πιέσεων παρά σε υψηλότερων διότι αυξάνεται πολύ περισσότερο η αδιαβατική θερμοκρασία η οποία οδηγηθεί σε θερμική βλάβη των καταλυτών.



Εικόνα 8. Διάγραμμα ροής συστήματος μεθανοποίησης της ECN [21]

Σε κάθε αδιαβατικό αντιδραστήρα η αντίδραση μεθανοποίησης πραγματοποιείται μέχρι να επιτευχθεί θερμοδυναμική ισορροπία.

Δύο γεγονότα καθορίζουν την συγκέντρωση του μεθανίου:

- I. Σχηματισμός  $\text{CH}_4$  λόγω της αντίδρασης των  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$
- II. Μετατροπή του  $\text{CH}_4$  λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας (η αναμόρφωση ατμού του μεθανίου).

Στο συγκεκριμένο σύστημα η αρχική ροή του  $\text{CH}_4$  είναι  $8,9 \text{ mol/hr}$  (συνολική ροή του αερίου σε υγρή βάση είναι  $100 \text{ mol/hr}$ ) και η θερμοκρασία εισαγωγής του πρώτου αντιδραστήρα R1 είναι  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Στον αντιδραστήρα η ποσότητα  $\text{CH}_4$  αυξάνεται σε  $13,7 \text{ mol/h}$ , η οποία συνοδεύεται από μία διαβατική αύξηση της θερμοκρασίας κατά  $199^\circ\text{C}$  (θερμοκρασία εξόδου είναι  $549 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Ο πρώτος ψύκτης ψύχει το αέριο στους  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , δηλαδή η θερμοκρασία εισόδου του R2, R3 και R4. Μετά τον τέταρτο αντιδραστήρα η ροή του μεθανίου είναι  $23,1 \text{ mol/hr}$ , το οποίο αντιστοιχεί σε μετατροπή του  $\text{CO}$  της τάξεως του  $98,3\%$ .

## Υποκατάσταση δικτύου φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο προμηθεύεται από τις παραγωγούς χώρες σε πίεση κοντά στα 66 bar. Η σκόνη, το νερό και τα υπόλοιπα κατάλοιπα έχουν αφαιρεθεί από το αέριο στο εργοστάσιο πριν την διανομή. Η διανομή ξεκινά αρχικά από το δίκτυο Υψηλής Πίεσης (HTL) το οποίο έχει εύρος πίεσης 43-66 bar αλλά μπορεί να φτάσει και τα 80 bar. Το αέριο εισάγεται στο σύστημα είτε από τον σταθμό παραγωγής είτε από σταθμούς εισαγωγής στα σύνορα. Το δίκτυο HTL καταλήγει σε εσωτερικούς σταθμούς διακίνησης (M&R) οι οποίοι αποτελούν τον συνδετικό κρίκο μεταξύ του δικτύου HTL και του τοπικού δικτύου διακίνησης (RTL).

Ωστόσο επειδή οι σταθμοί M&R δεν διαθέτουν εγκαταστάσεις επεξεργασίας του αερίου, είναι πιο λογικό το SNG να εισάγεται στο δίκτυο HTL. Το αέριο για να μπορεί να εισαχθεί στο δίκτυο θα πρέπει να τηρεί κάποιες αυστηρές προϋποθέσεις. Αυτές αφορούν την σύσταση του αερίου, τον δείκτη Wobble, την θερμογόνο ικανότητα του, και την σχετική πυκνότητα του.

Οργανισμοί όπως ο Gas transport Services B.V.(GTS) έχουν θεσπίσει συγκεκριμένα κριτήρια για το SNG, με βάση την συμπεριφορά των διαφορών συστατικών, της καύσης, της μεταφοράς του αερίου καθώς και της υγείας των εργαζομένων έτσι ώστε να μπορεί μεταφερθεί, να αποθηκευτεί και να εμπορευτεί, χωρίς να χρειάζεται κανένα επιπλέον έξοδο. Ως εκ τούτου, η ποιότητά του θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μην προκαλεί φθορά στο δίκτυο μεταφοράς ή στις συσκευές που θα το χρησιμοποιούν.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικά τα κριτήρια:

Συστατικά		
Θερμογόνος ικανότητα	31,6 – 38,7	MJ/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>
Δείκτης Wobbe	43,4 – 44,4	MJ/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>
Μέγιστο υγρών υδρογονανθράκων	5	mg/m <sub>n</sub> <sup>3</sup> υπό – 3°C <sub>σε όλες τις P</sub>
Στερεοί υδρογονάνθρακες	Τεχνικώς απαλλαγμένο	
Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	0,1 (ή 0,025)	mol %
Σημείο δρόσου νερού	-8	°C <sub>@70 bar</sub>
Συνολική ποσότητα θείου	<20	mg/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> S + COS	<6	mg/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>
Παράγωγα του θείου από αλκυλοθειόλες(μερκαπτανών)	<6	mg/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>
CO <sub>2</sub>	<3	mol %
O <sub>2</sub>	<0,0005(ή μηδέν)	mol %
Hg	<0,015	mg/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>
H <sub>2</sub>	Το αέριο δεν θα πρέπει να περιέχει στοιχεία ή ενώσεις σε τέτοιο βαθμό ώστε κατά την εισαγωγή του στις εγκαταστάσεις παραλαβής να μην δημιουργούνται επιπλέον κόσθη για την μεταφορά, την αποθήκευση και την διάθεση του.	
CO		
Cl		
F		

Πίνακας 3. Προδιαγραφές Φυσικού Αερίου [21]

# Το Μοντέλο

## Γενικά

Στην παρούσα εργασία για τη διερεύνηση των συνόλων των διεργασιών που είναι απαραίτητες για την μετατροπή του γαιάνθρακα σε SNG δημιουργήθηκε ένα υπολογιστικό μοντέλο στο Aspen Plus.

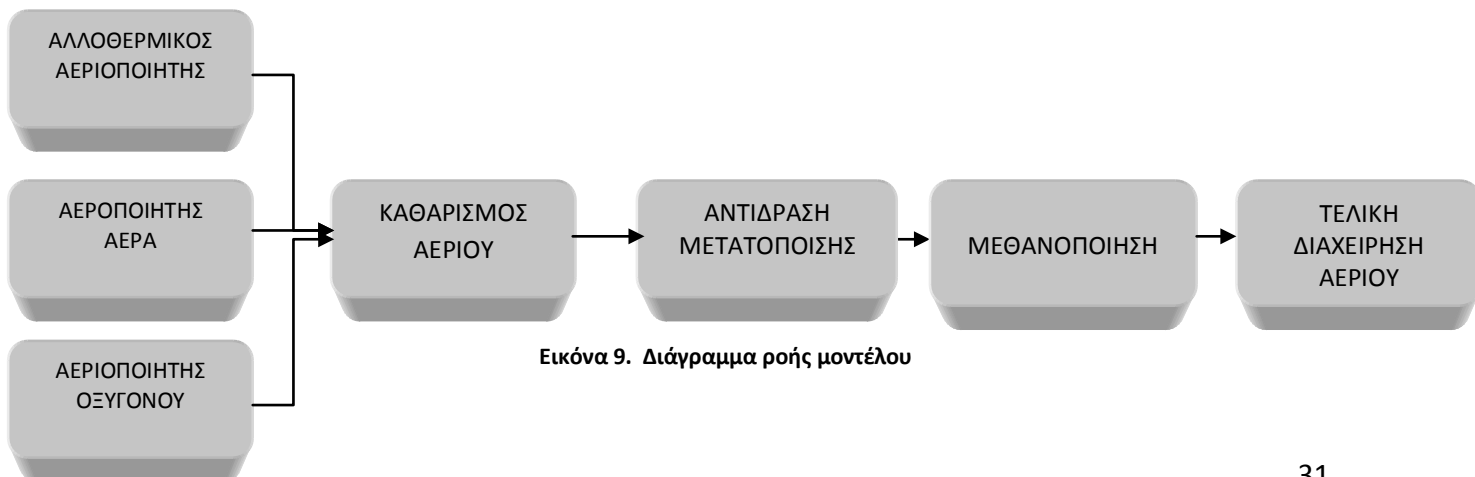
Από τα εξαγόμενα αποτελέσματα μπορούμε να αποκτήσουμε μια εικόνα για την συνολική λειτουργία του συστήματος.

Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε, τα βασικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται η εγκατάσταση, δηλαδή ο αεριοποιητής οι αντιδραστήρες μετατόπισης υδρατμού (WGS) και μεθανοποίησης καθώς και τα υπόλοιπα στοιχεία του κυκλώματος, έχουν μοντελοποιηθεί με βάση τις αρχές της χημικής ισορροπίας των αντιδράσεων καθώς και την αρχή ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι βασικές συνθήκες σε κάθε κύρια μονάδα του μοντέλου

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ	ΠΙΕΣΗ (BAR)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)
ΑΛΛΟΘΕΡΜΙΚΟΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΤΗΣ	1-5-10-15-20-50	800
ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΤΗΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ	1-5-10-15-20-50	1800
ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΤΗΣ ΑΕΡΑ	1-5-10-15-20-50	1100
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗΣ ΥΔΡΑΤΜΟΥ	1-5-10-15-20-50	400
ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΤΗΣ	1-5-10-15-20-50	400

Πίνακας 4. Συνθήκες Μοντέλου



Εικόνα 9. Διάγραμμα ροής μοντέλου

## Ανάλυση Καυσίμου

Η επιλογή του καυσίμου είναι ιδιαίτερα σημαντική διότι από την ποιότητα του εξαρτάται σε μέγιστο βαθμό τα αποτελέσματα και η παραγωγή μεθανίου που θα έχουμε στο τέλος.

Στην αγορά υπάρχουν πολλά είδη γαιάνθρακα, για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε λιγνίτης πολωνικής προέλευσης.

Η χημική του ανάλυση παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα:

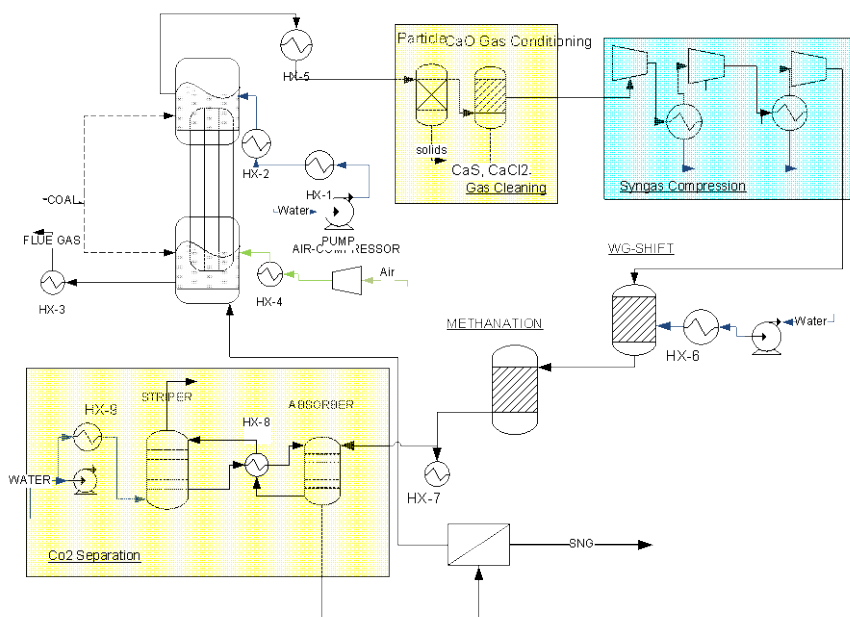
Προσεγγιστική Ανάλυση		Ανώτερη Ανάλυση (%w/w Επί Ξηρού)	
Volatiles (%w/w επί ξηρού)	34.1	C	74.1
Fixed carbon (%w/w επί ξηρού)	58.5	H	4.47
Moisture (%w/w)	5.4	O	9.43
Θερμογόνος ικανότητα		N	1.19
HHV (kJ/kg επί ξηρού)	29 806	S	0.48
LHV (kJ/ kg επί υγρού)	27 731	Ash	10.1

Πίνακας 5. Ανάλυση Καυσίμου

## Ανάλυση Μοντέλου

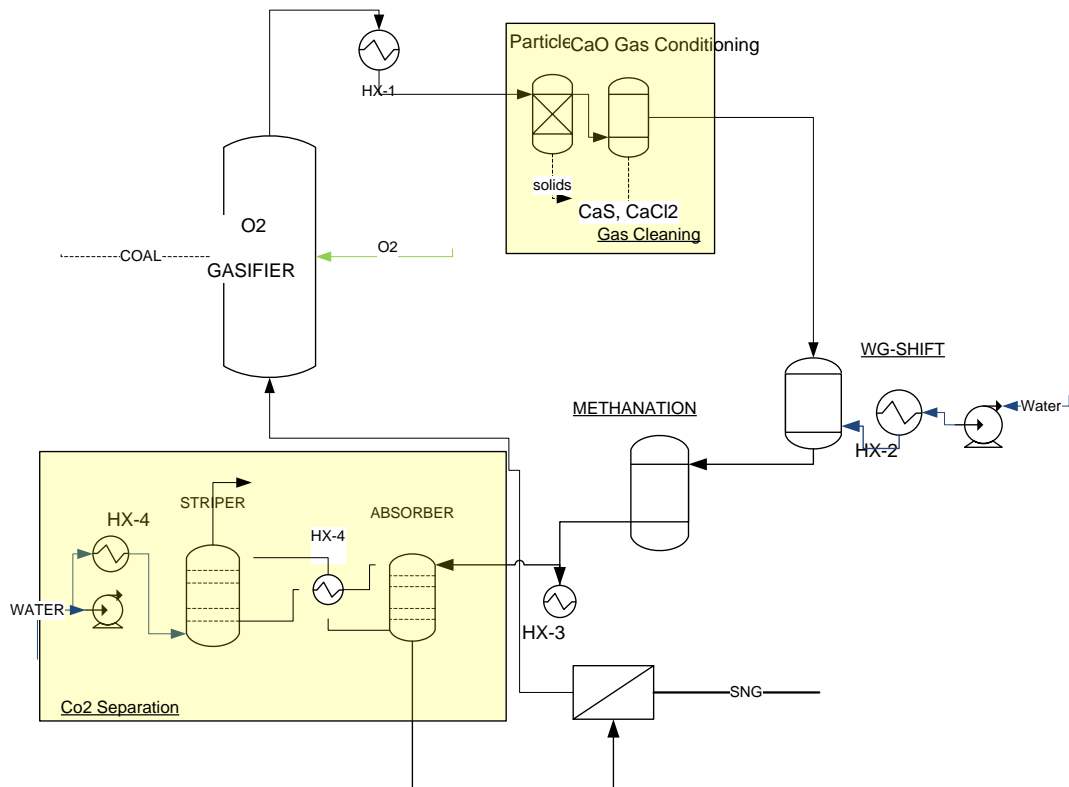
Όπως προαναφέραμε το μοντέλο δημιουργήθηκε στο περιβάλλον του ASPEN PLUS χρησιμοποιώντας τις αρχές της χημικής ισορροπίας.

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα ροής των μοντέλων που δημιουργηθήκαν:



Εικόνα 10. Διάγραμμα ροής μοντέλου χρησιμοποιώντας αλλοθερμικό αεριοποιητή





Εικόνα 11. Διάγραμμα ροής μοντέλου χρησιμοποιώντας αεριοποιητή αέρα ή αεριοποιητή οξυγόνου

Αναλυτικά :

### Αεριοποιητές:

Για πιο αξιόπιστα και όσο γίνεται πιο αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα μοντελοποιήθηκαν τριών ειδών αεριοποιητές , "αλλοθερμικός αεριοποιητής" (allothermal) , αεριοποιητής οξυγόνου(oxy-blown) και αεριοποιητής αέρος.

### Αλλοθερμικός :

Για να μπορέσουμε να μοντελοποιήσουμε αυτό το είδος αεριοποιητή, χρειάστηκε να τον διαχωρίσουμε σε δυο κύρια τμήματα : στο πρώτο πραγματοποιείται η αεριοποίηση, και στο δεύτερο τμήμα πραγματοποιείται η καύση.

Τα δυο τμήματα αυτά συνδέονται μεταξύ τους με την παροχή καυσίμου, η οποία μοιράζεται σε αναλογία τέτοια ώστε το άθροισμα της θερμότητας που ο πρώτος χρειάζεται και ο δεύτερος εκλύει να ισούται με το μηδέν.

Και οι δυο αντιδραστήρες μοντελοποιήθηκαν με τον μοντέλο του Rgibbs. Επίσης έχουμε λάβει υπόψη και το άκαυστο υλικό το οποίο δεν αεριοποιείται και επιστρέφει στον καυστήρα.

Κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης με ατμό υπάρχει η περίπτωση να παρουσιαστούν δυο φαινόμενα:

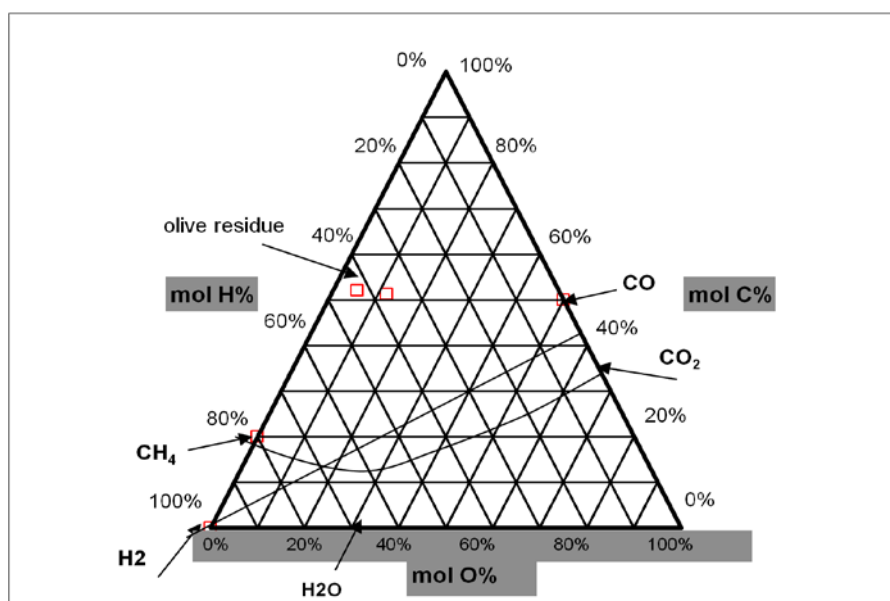
- Το φαινόμενο να υπάρχει μικρή ποσότητα ατμού στο αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να μην ολοκληρωθεί η αεριοποίηση και να παραμείνει άκαυστο υλικό στον αντιδραστήρα.
- Το φαινόμενο της υπερβολικής ποσότητας ατμού γεγονός που είναι αντικοινωνικό και δεν επιτρέπει την μέγιστη απόδοση της αεριοποίησης.

Ένας τρόπος να υπολογίσουμε και να υποδείξουμε την σωστή ποσότητα ατμού στον αεριοποιητή είναι τα τριγωνικά διαγράμματα άνθρακα-υδρογόνου-οξυγόνου (CHO).

Τέτοια τριγωνικά διαγράμματα κατασκευάζουμε, για να περιγράψουμε την περιοχή εναπόθεσης του άνθρακα, την περιοχή του αερίου καυσίμου, της μερικής πίεσης των αερίων ειδών, συμπεριλαμβανομένου του  $O_2$ ,  $H_2$  και  $CO$ . [21]

Λόγω του ότι οι χημικές συνθέσεις σε θερμοδυναμική ισορροπία των διαφόρων αερίων καυσίμων που καθορίζονται από το λόγο μεταξύ του άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου, τα τριγωνικά διαγράμματα (CHO) είναι χρήσιμα για να παρουσιάζονται οι σχετικές συνθήκες λειτουργίας των αεριοποιητών και των κυψελών καυσίμου. [22]

Ένα παράδειγμα ενός τριγωνικού πίνακα παρουσιάζεται παρακάτω:



Εικόνα 12. Τριγωνικό Διάγραμμα CHO

### Αεριοποιητής οξυγόνου :

Πρόκειται για ένα απλουστευμένο μοντέλο αεριοποιητή το οποίο χρησιμοποιεί ως μέσο αεριοποίησης ένα μίγμα οξυγόνου και αζώτου, με βασικό συστατικό το οξυγόνο ( $O_2$  :85%,  $N_2$  : 15%). Στο Aspen Plus χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Rgibbs.

### Αεριοποιητής αέρα:

Πρόκειται για ένα ολόιδιο μοντέλο αεριοποιητή με τον προηγούμενο με την μόνη διαφορά ότι για την αεριοποίηση του καυσίμου χρησιμοποιείται αέρας (σύσταση:  $O_2$  :21%,  $N_2$  : 79%).

### Τριβάθμιος συμπιεστής

Έπειτα και από το πέρας του καθαρισμού του αερίου έχουμε μοντελοποίηση έναν τριβάθμιο συμπιεστή.

Αυτός μας δίνει τη δυνατότητα να αυξήσουμε την πίεση του αερίου μετά τον αεριοποιητή με αποτέλεσμα οι διεργασίες της μετατόπισης και της μεθανοποίησης να πραγματοποιούνται σε υψηλότερη πίεση.

Για την μοντελοποίησή του θεωρήθηκε ότι ο μηχανικός βαθμός απόδοσης ισούται με 0,985 και ο ισεντροπικός βαθμός απόδοσης ισούται με 0,85.

### Αντιδραστήρας μετατόπισης υδρατμού (WGS):

Η συγκεκριμένη διεργασία μοντελοποιήθηκε με το Aspen Plus χρησιμοποιώντας το μοντέλο του αντιδραστήρα RStoic στον οποίο ορίσαμε την αντίδραση και την θερμοκρασία που πραγματοποιείται.

Η θερμοκρασία ορίστηκε έπειτα από ερευνά στην βιβλιογραφία και βρήκαμε ότι ανέρχεται στους 400 °C. Επίσης ελήφθησαν υπόψιν δυο βασικές παράμετροι:

- Η ποσότητα του ατμού η οποία διοχετεύεται στον αντιδραστήρα να είναι τόση όση χρειάζεται ώστε να μην δημιουργηθεί άνθρακας στον αντιδραστήρα της μεθανοποίησης.
- ο λόγος  $H_2/CO$  του αερίου να ισούται με τρία.

### Μεθανοποιητής:

Πρόκειται για το πιο σημαντικό τμήμα του μοντέλου, αφού σε αυτό στηρίζεται όλη η έρευνα.

Για την μοντελοποίηση της συγκεκριμένης διεργασίας χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας RGibbs ο οποίος στηρίζεται στην αρχή της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας.

Έπειτα από την μελέτη της βιβλιογραφίας παρατηρήθηκε ότι η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα εύρος θερμοκρασίας από 350 – 500 °C.

Για αυτόν τον λόγο, για να είναι αντιπροσωπευτικά τα αποτελέσματα, η θερμοκρασία της θα διερευνηθεί αναλυτικά παρακάτω.

### Τελική διαχείριση αερίου :

Το τελικό στάδιο είναι ο διαχωρισμός του μεθανίου από το υπόλοιπο αέριο, το οποίο και είναι και το τελικό προϊόν.

Από το αέριο που απομένει διαχωρίζεται το διοξείδιο του άνθρακα(CO<sub>2</sub>) και του νερού (H<sub>2</sub>O) και το υπόλοιπο το οποίο αποτελείται κυρίως από H<sub>2</sub> και άλλα συστατικά τα οποία δεν αντέδρασαν οδηγούνται πίσω στον αντιδραστήρα της αεριοποίησης.

## Διερεύνηση Παραμέτρων

Προτού ξεκινήσουμε να τρέχουμε τον κώδικα για την συλλογή των αποτελεσμάτων πρέπει να γίνει μια διερεύνηση κάποιων παραμέτρων που όπως προαναφέραμε προηγουμένως επηρεάζουν το σύστημα παραγωγής SNG.

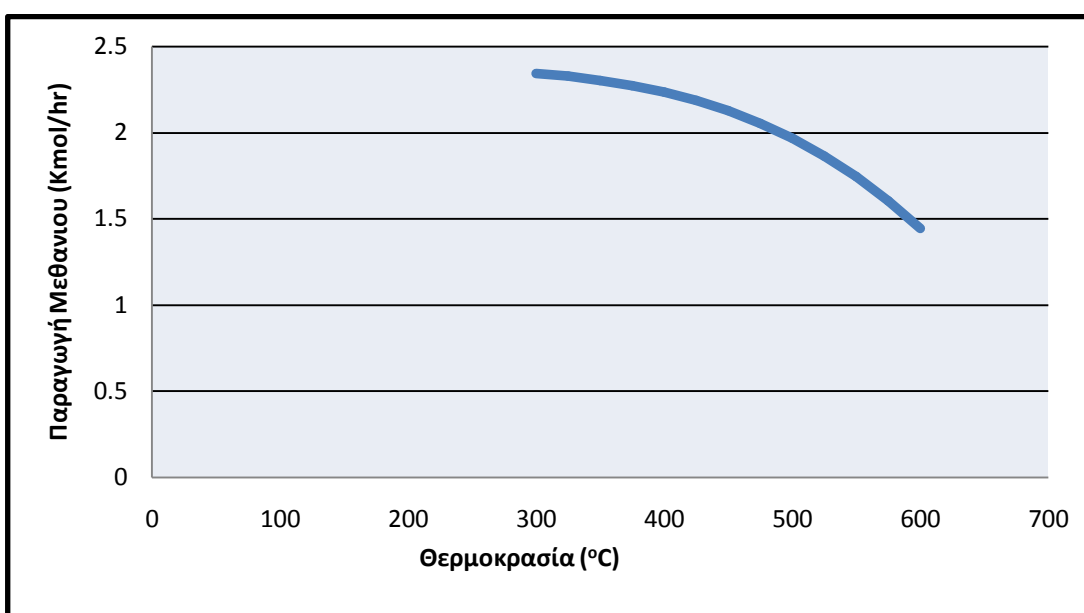
Για αυτό τον λόγο πραγματοποιήσαμε ορισμένα τρεξίματα για την συλλογή των απαραίτητων δεδομένων.

Για την συλλογή αυτών των δεδομένων το σύστημα λειτουργούσε ενδεικτικά στα **5 bar** και το αέριο προερχόταν από τον **αλλοθερμικό αεριοποιητή**.

### *Επίδραση θερμοκρασίας*

Ένα από τα πιο αμφιλεγόμενα θέματα της διεργασίας είναι η επιλογή της θερμοκρασίας στην οποία θα πραγματοποιηθεί η μεθανοποίηση. Διάφορα προγράμματα που έχουν ήδη αναφερθεί παραπάνω έχουν διαφορετική θερμοκρασία.

Παρακάτω παρατίθεται ένα διάγραμμα στο οποίο διαφαίνεται η παραγωγή μεθανίου του συστήματος σε διάφορες θερμοκρασίες του μεθανοποιητή:



Διάγραμμα 1 . Επίδραση θερμοκρασίας στην παραγωγή μεθανίου σε αέριο σύνθεσης παροχής 8,699 Kmol/hr με χημική σύσταση (H<sub>2</sub>: 0,46,CO: 0,32 , CH<sub>4</sub>: 0,05 H<sub>2</sub>O: 0,09 , CO<sub>2</sub>: 0,07)

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται αισθητά η παραγωγή μεθανίου.

Για αυτόν τον λόγο και με οδηγό το παραπάνω διάγραμμα επιλέξαμε ο μεθανοποιητής να λειτουργεί σε **θερμοκρασία 400 °C**.

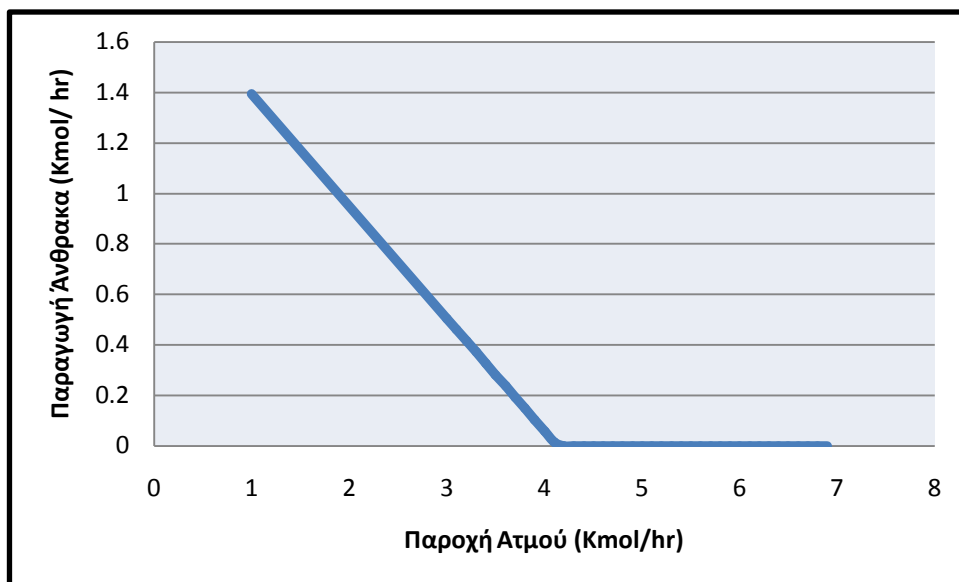
### Επίδραση ατμού

Όπως έχουμε αναλύσει ένα σοβαρό πρόβλημα που εμφανίζεται συχνά στην αντίδραση της μεθανοποίησης είναι η δημιουργία και η εναπόθεση στερεού άνθρακα.

Ο μοναδικός τρόπος για να λυθεί αυτό το πρόβλημα είναι η προσθήκη ατμού στο σύστημα.

Για μπορέσουμε να ερευνήσουμε την επίδραση του φαινομένου στο μοντέλο πραγματοποιήσαμε ένα κύκλο τρεξίματος στον οποίο προσθέταμε νερό στον αντιδραστήρα μετατόπισης σταδιακά και παρακολουθούσαμε την πορεία παραγωγής του άνθρακα στον μεθανοποιητή.

Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στον παρακάτω διάγραμμα:



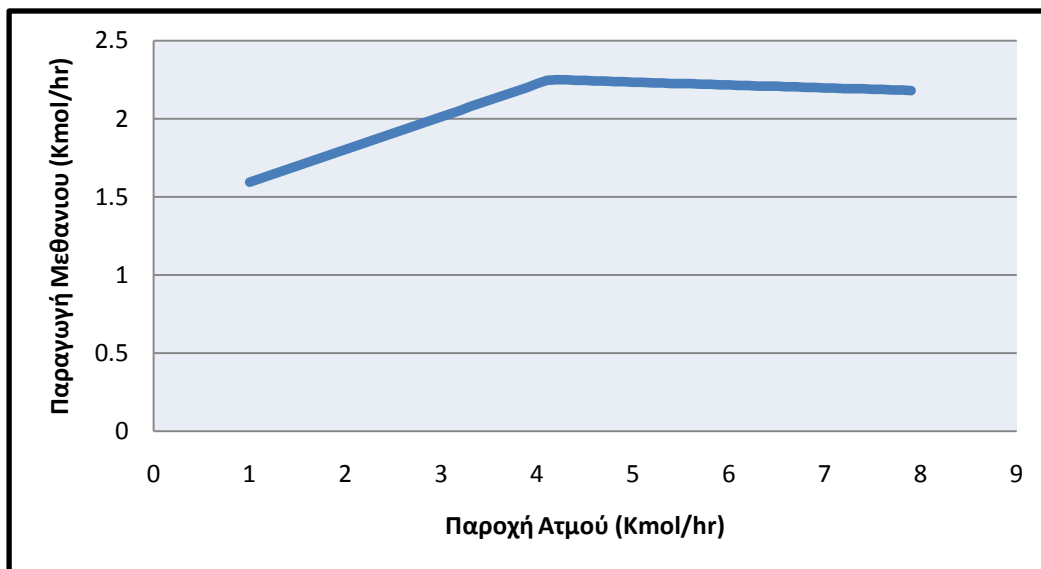
Διάγραμμα 2 . Επίδραση ατμού στην παραγωγή άνθρακα σε αέριο σύνθεσης παροχής 8,699 Kmol/hr με χημική σύσταση H<sub>2</sub>: 0,46, CO: 0,32 , CH<sub>4</sub>: 0,05 H<sub>2</sub>O: 0,09 , CO<sub>2</sub>: 0,07)

Όπως παρατηρούμε, όσο μεγαλώνει η παροχή του ατμού τόσο μειώνεται και η παραγωγή του άνθρακα ώσπου να μηδενιστεί.

Ωστόσο όπως προαναφέραμε, η ποσότητα του ατμού στο αέριο πρέπει να είναι ελεγχόμενη, διότι από ένα σημείο και έπειτα επηρεάζει αρνητικά την πορεία της αντίδρασης.

Για να επαληθευτεί το παραπάνω φαινόμενο πραγματοποιήσαμε μια σειρά από τρεξίματα στα οποία συνδέσαμε την παροχή ατμού στο σύστημα με την παραγωγή μεθανίου στον μεθανοποιητή.

Το αποτέλεσμα είναι το εξής:



**Διάγραμμα 3. Επίδραση ατμού στην παραγωγή μεθανίου σε αέριο σύνθεσης παροχής 8,699 Kmol/hr με χημική σύσταση ( H<sub>2</sub>: 0,46,CO: 0,32 , CH<sub>4</sub>: 0,05 H<sub>2</sub>O: 0,09 , CO<sub>2</sub>: 0,07)**

Το συμπέρασμα που αποκομίζουμε από το διάγραμμα είναι ότι η παροχή ατμού στο αέριο έχει ένα ανώτατο όριο. Το όριο αυτό ταυτίζεται με το όριο για την παραγωγή άνθρακα. Από το όριο αυτό και μετά παρουσιάζεται αντιστροφή των αντιδράσεων με άμεσο αποτέλεσμα την διάσπαση του μεθανίου άρα και την μείωση της παραγωγής του.

#### Επίδραση CO<sub>2</sub>

Κατά την έρευνα της βιβλιογραφίας είχε αναφερθεί ότι για καλύτερη παραγωγή μεθανίου θα πρέπει να υπάρχει μια ποσότητα CO<sub>2</sub> στο αέριο το οποίο έπειτα να αφαιρείται από το τελικό προϊόν[9].

Για τη διερεύνηση του παραπάνω, θα πραγματοποιήσουμε μια σύγκριση αποτελεσμάτων της παραγωγής μεθανίου σε δυο περιπτώσεις: μια στην οποία έχουμε αφαιρέσει το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από την αεριοποίηση και τον αντιδραστήρα μετατόπισης και μια στην οποία το διοξείδιο αφαιρείται μόνο μετά το πέρας και της μεθανοποίησης.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

	Παραγωγή μεθανίου (Kmol/hr)	Διαφορά
Χωρίς δέσμευση CO <sub>2</sub>	2,250	0,004 ή 0,4 %
Με δέσμευση CO <sub>2</sub>	2,240	

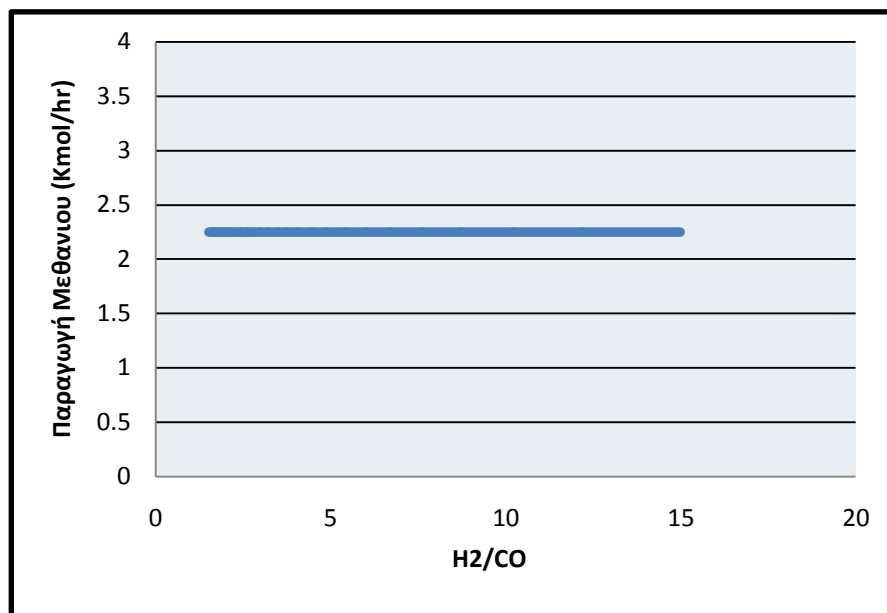
**Πίνακας 6. Επίδραση διοξειδίου του άνθρακα στην παραγωγή μεθανίου σε αέριο σύνθεσης παροχής 8,699 Kmol/hr με χημική σύσταση( H<sub>2</sub>: 0,46,CO: 0,32 , CH<sub>4</sub>: 0,05 H<sub>2</sub>O: 0,09 , CO<sub>2</sub>: 0,07)**

Σε περίπτωση που δεσμεύσουμε το διοξείδιο πριν την μεθανοποίηση παρατηρούμε μια μείωση στην παραγωγή του μεθανίου κατά 0,4%, ποσοστό μικρό ώστε να θεωρήσουμε την παρουσία του διοξειδίου σημαντική για την πορεία της αντίδρασης.

#### Επίδραση λόγου $H_2/CO$

Μια άλλη παράμετρος που χρήζει προς διερεύνηση είναι το κατά πόσο ο λόγος  $H_2/CO$  επηρεάζει τελικά την παραγωγή του μεθανίου. Για αυτό τον λόγο, πραγματοποιήσαμε ορισμένα τρεξίματα κατά τα οποία ο λόγος μεταβαλλόταν.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4 . Επίδραση λογού  $H_2/CO$  στην παραγωγή μεθανίου σε αέριο σύνθεσης παροχής 8,699 Kmol/hr με χημική σύσταση ( $H_2$ : 0,46,  $CO$ : 0,32 ,  $CH_4$ : 0,05  $H_2O$ : 0,09 ,  $CO_2$ : 0,07)

Παρατηρώντας το διάγραμμα βγάζουμε το συμπέρασμα ότι η παραγωγή μεθανίου είναι ανεξάρτητη του λογού  $H_2/CO$ .



### Βαθμός απόδοσης

Για να μπορέσουμε να αξιολογήσουμε την λειτουργικότητα της εγκατάστασης θα πρέπει να υπολογίσουμε τον ολικό βαθμό απόδοσης της εγκαταστάσεως.

Τον βαθμό απόδοσης της εγκατάστασης τον ορίζουμε ως τον λόγο της θερμικής ενέργειας του προϊόντος που παράγεται προς την θερμική ενέργεια του καυσίμου.

Αναλυτικά ο βαθμός απόδοσης εκφράζεται με την παρακάτω σχέση:

$$\eta = \frac{Q_{SNG}}{Q_{coal}}$$

Τέλος, η σχέση παίρνει την παρακάτω μορφή:

$$\eta = \frac{\dot{m}_{SNG}Hu_{SNG}}{\dot{m}_{coal}Hu_{coal}}$$

# Αποτελέσματα

---

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του κώδικα που δημιουργήθηκε για κάθε περίπτωση που ερευνηθήκε.

Ο παράγοντας που μεταβάλλεται σε κάθε περίπτωση είναι η πίεση λειτουργίας.

Το σύστημα μελετήθηκε για διαφορετικές πιέσεις σε όλους τους τύπους αεριοποιητών.

Αναλυτικά:

1) Στον αλλοθερμικό:

a) Σε σταθερή πίεση λειτουργίας : 1 , 5 , 10 , 15 , 20 , 50 bar

b) Σε μεταβαλλόμενη πίεση λειτουργίας:

(i) 1-5 , 1-10 ,1-15 ,1-20 ,1-50 bar

(ii) 5-10, 5-15, 5-20, 5-50 bar

(iii) 10-15 ,10-20 ,10-50 bar

(iv) 15-20, 15-50 bar

(v) 20-50 bar

2) Στον αεριοποιητή οξυγόνου: 1 , 5 , 10 , 15 , 20 , 5 bar

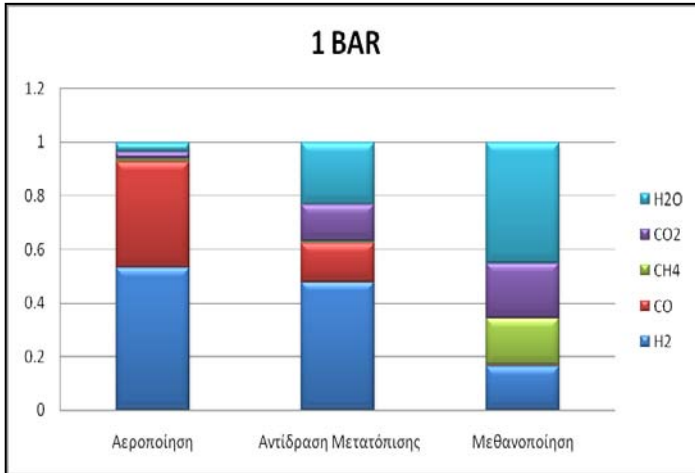
3) Στον αεριοποιητή αέρα : 1 , 5 , 10 , 15 , 20 , 5 bar

Για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων παρατίθενται:

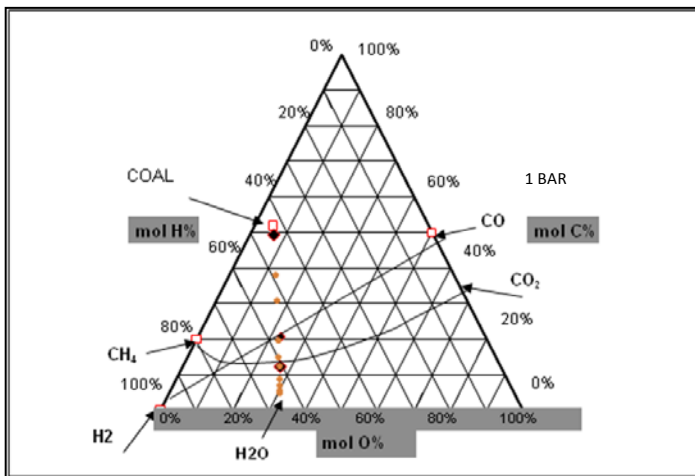
- ✓ το διάγραμμα χημικής σύστασης του αερίου μετά την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης, την μεθανοποίηση
- ✓ το τριγωνικό διάγραμμα CHO για την περίπτωση του αλλοθερμικού αεριοποιητή, στον οποίο καταγράφονται οι καμπύλες εναπόθεσης άνθρακα κατά την αεριοποίηση και την αντίδραση μετατόπισης.
- ✓ Ένας πίνακας με την αρχική παροχή καυσίμου, την τελική παραγωγή μεθανίου καθώς και την απόδοση του συστήματος.

Η πρώτη περίπτωση που ερευνήθηκε ήταν του αλλοθερμικού αεριοποιητή.

Στα παρακάτω αποτελέσματα για διαφορετικές πιέσεις συστήματος. Το αέριο προέρχεται από το αλλοθερμικό αεριοποιητή και η πίεση σε κάθε περίπτωση ήταν σταθερή σε όλο το σύστημα.



Διάγραμμα 5. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 1 bar



Διάγραμμα 6. Τριγωνικό διάγραμμα CHO για πίεση 1 bar,

δημιουργίας στερεού άνθρακα.

Παρατηρώντας τα διπλανά αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι:

I. Ο αλλοθερμικός αεριοποιητής παράγει αέριο του οποίου τα κυρία στοιχεία είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το υδρογόνο (H<sub>2</sub>).

II. Στην αντίδραση μετατόπισης η ποσότητα του μονοξειδίου μειώνεται για να έχουμε την ζητούμενη αναλογία με το υδρογόνο.

III. Αποκλειστικά στην μεθανοποίηση έχουμε την παραγωγή του μεθανίου.

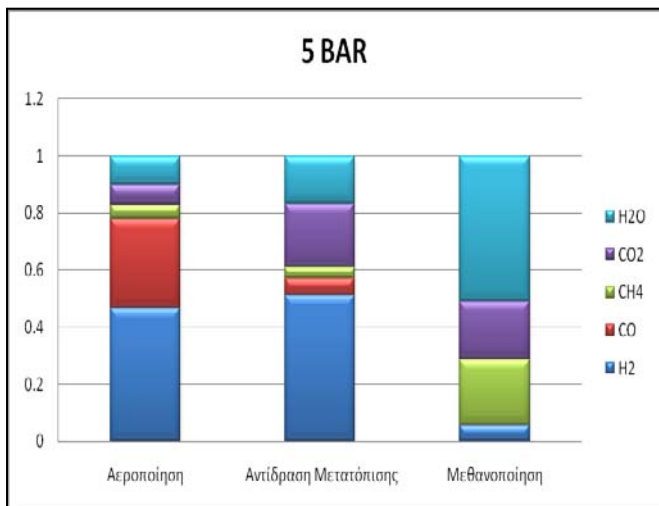
IV. Κατά την αντίδραση της μεθανοποίησης η ποσότητα του μονοξειδίου εξαντλείται και το υδρογόνο που περισσεύει επιστρέφεται πίσω στον αεριοποιητή.

V. Έπειτα και το τέλος της μεθανοποίησης το αέριο διαθέτει μεγάλες ποσότητες ατμού και διοξειδίου του άνθρακα οι οποίες παρήχθησαν κατά την διάρκεια των αντιδράσεων, οι οποίες πρέπει στην συνέχεια να αφαιρεθούν.

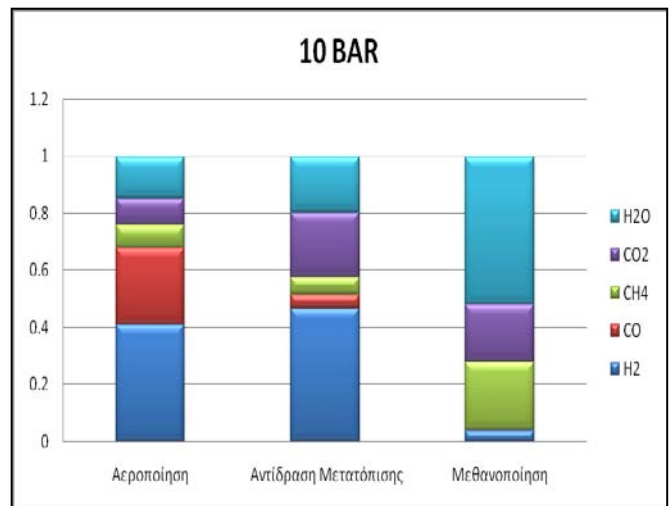
VI. Από το διάγραμμα CHO παρατηρούμε ότι ο ατμός, ο οποίος διοχετεύεται στις αντιδράσεις (αεριοποίησης, μετατόπισης), είναι στην απαραίτητη ποσότητα ώστε να μην παρουσιαστεί το φαινόμενο της

Πίεση	Ενέργεια			Απόδοση	
	Καύσιμο που αεριοποιείται	Συνολικό καύσιμο	Παραγωγή μεθανίου	Καύσιμο	Μεθάνιο
	kg/hr	kg/hr	kg/hr	MJ/sec	MJ/sec
<b>1 bar</b>	78,4	94,6	31,6	0,754	0,438
					<b>0,581</b>

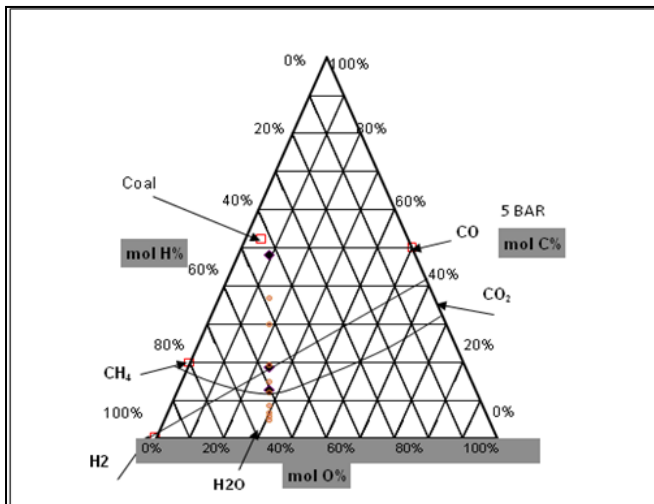
Πίνακας 7. Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για πίεση 1 bar



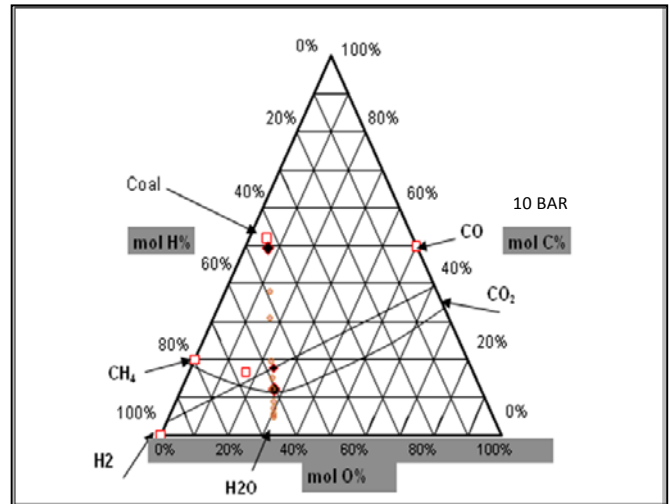
Διάγραμμα 7. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 5 bar



Διάγραμμα 9. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 10 bar



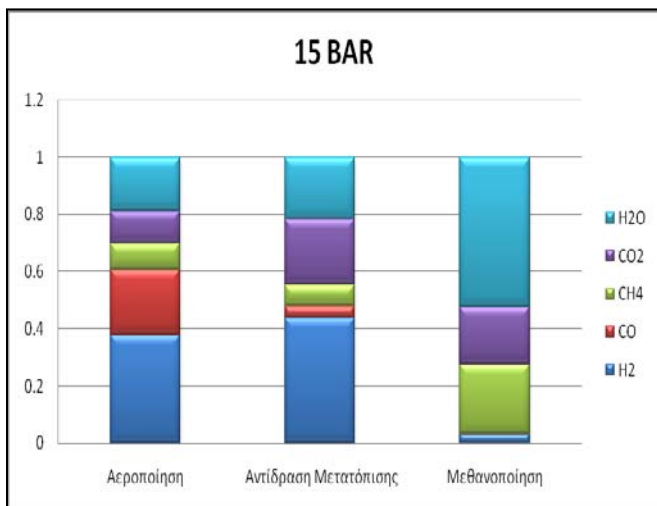
Διάγραμμα 8. Τριγωνικό διάγραμμα CHO για πίεση 5 bar



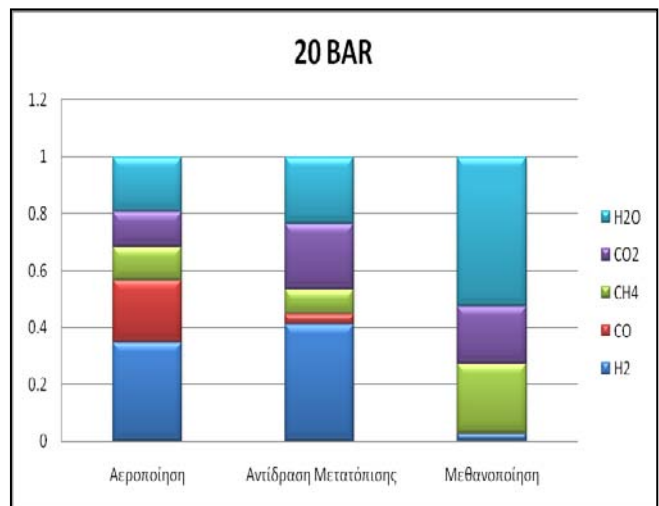
Διάγραμμα 10. Τριγωνικό διάγραμμα CHO για πίεση 10 bar,

Πίεση	Παραγωγή			Ενέργεια		Απόδοση
	Καύσιμο που αεριοποιείται kg/hr	Συνολικό καύσιμο kg/hr	Παραγωγή μεθανίου kg/hr	Καύσιμο MJ/sec	Μεθάνιο MJ/sec	
5 bar	76,0	94,6	35,7	0,754	0,496	0,659
10 bar	75,4	94,6	36,9	0,754	0,512	0,679

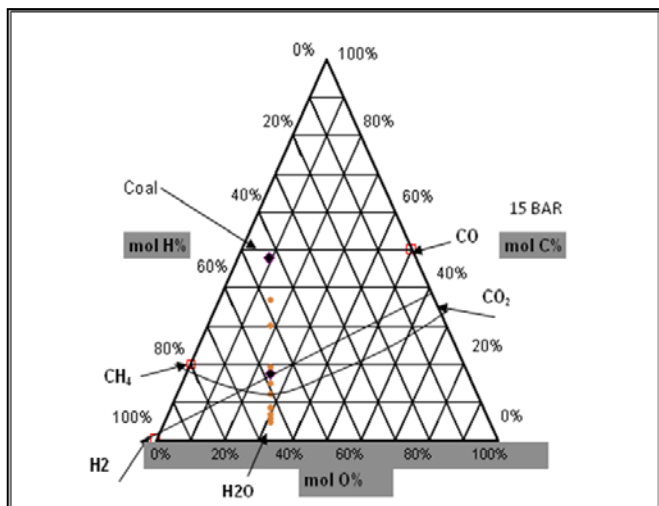
Πίνακας 8. Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για πιέσεις 5 bar και 10 bar



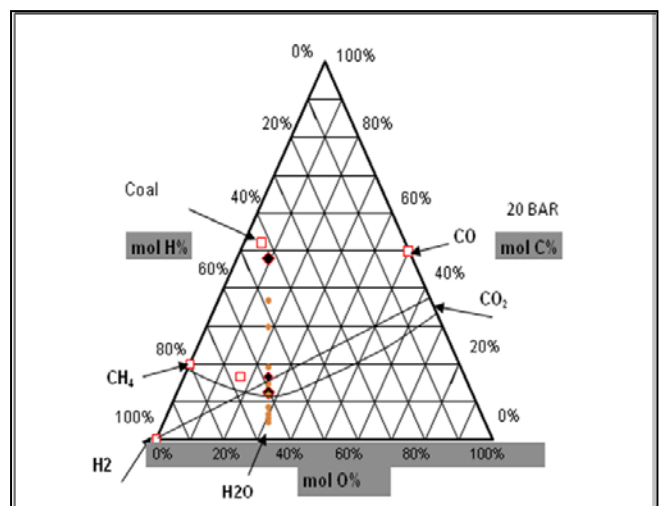
Διάγραμμα 11. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεροποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 15 bar



Διάγραμμα 13. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεροποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 20 bar



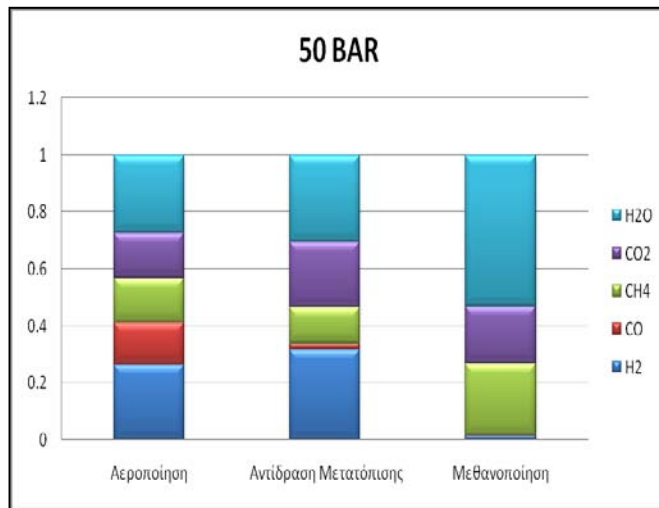
Διάγραμμα 12. Τριγωνικό διάγραμμα CHO για πίεση 15 bar,



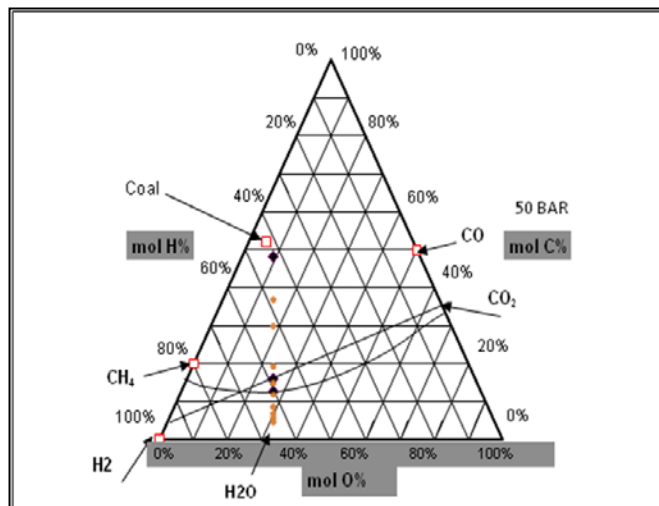
Διάγραμμα 14. Τριγωνικό διάγραμμα CHO για πίεση 20 bar,

Πίεση	Παραγωγή			Ενέργεια		Απόδοση
	Καύσιμο που αεροποιείται kg/hr	Συνολικό καύσιμο kg/hr	Παραγωγή μεθανίου kg/hr	Καύσιμο MJ/sec	Μεθάνιο MJ/sec	
15 bar	76,6	94,6	37,6	0,754	0,522	0,693
20 bar	79,4	94,6	38,6	0,754	0,536	0,711

Πίνακας 9. Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για πιέσεις 15 bar και 20 bar



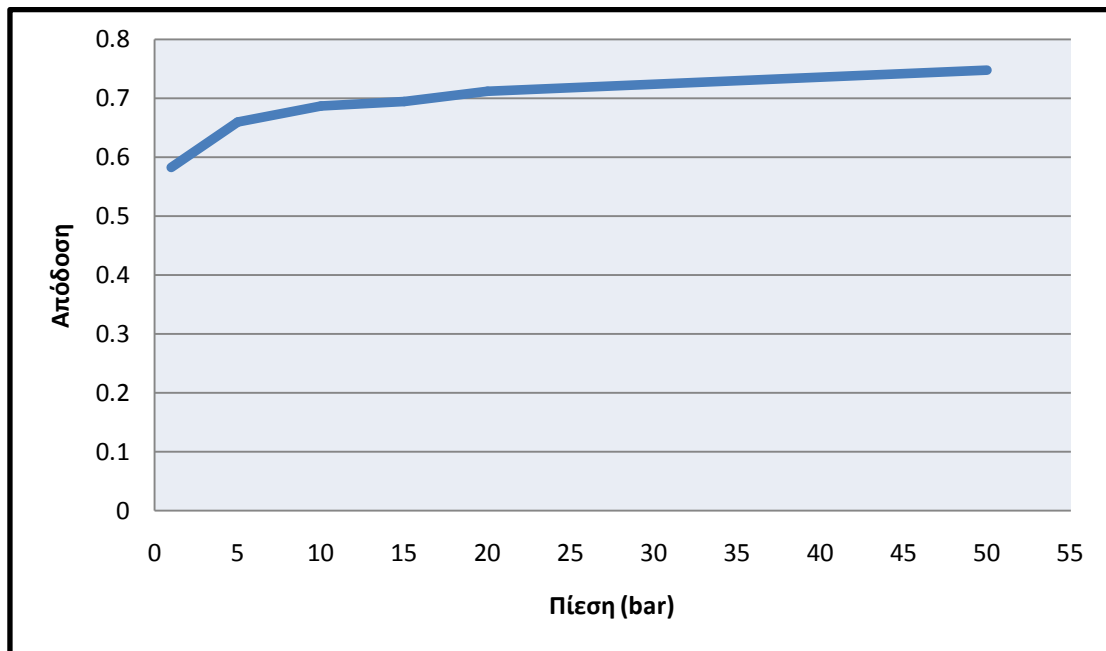
Διάγραμμα 15. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 50 bar



Διάγραμμα 16. Τριγωνικό διάγραμμα CHO για πίεση 50 bar,

Πίεση	Παραγωγή			Ενέργεια		Απόδοση
	Καύσιμο που αεριοποιείται kg/hr	Συνολικό καύσιμο kg/hr	Παραγωγή μεθανίου kg/hr	Καύσιμο MJ/sec	Μεθάνιο MJ/sec	
<b>50 bar</b>	81,8	94,6	40,5	0,754	0,563	<b>0,746</b>

Πίνακας 10. Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για πίεση 50 bar



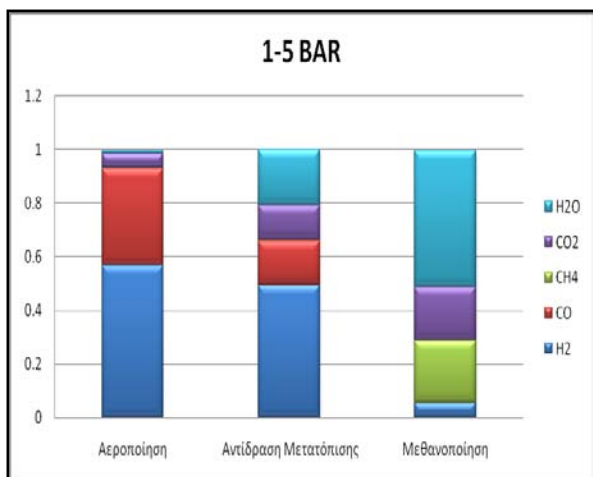
Διάγραμμα 17. Απόδοση συστήματος για διάφορες πιέσεις για αλλοθερμικό αεριοποιητή

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα :

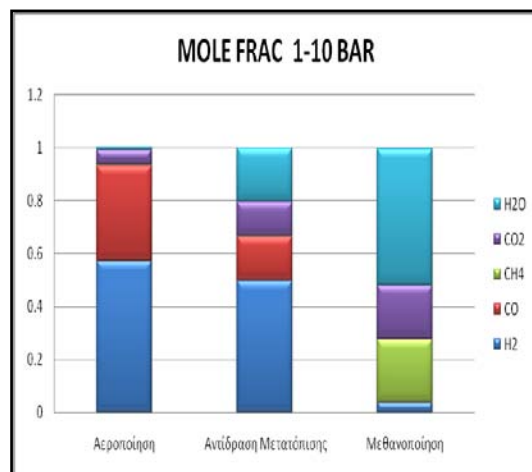
- ❖ Η απόδοση του συστήματος αυξάνεται όσο μεγαλώνει και η πίεση.
- ❖ Η βελτίωση του βαθμού απόδοσης οφείλεται κατά κύριο λόγο στο γεγονός ότι με την αύξηση της πίεσης στον αεριοποιητή έχουμε μια μικρή παραγωγή μεθανίου.

Στα επόμενη σειρά αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται ξανά ο αλλοθερμικός αεριοποιητής με την διαφορά ότι έπειτα από την αεριοποίηση το αέριο διοχετεύεται στον τριβάθμιο συμπιεστή με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πίεση του συστήματος από τον αεριοποιητή και έπειτα.

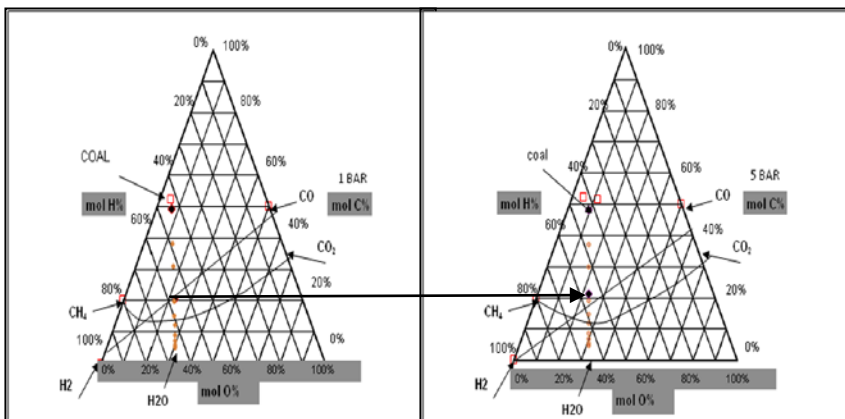
Άρα έχουμε:



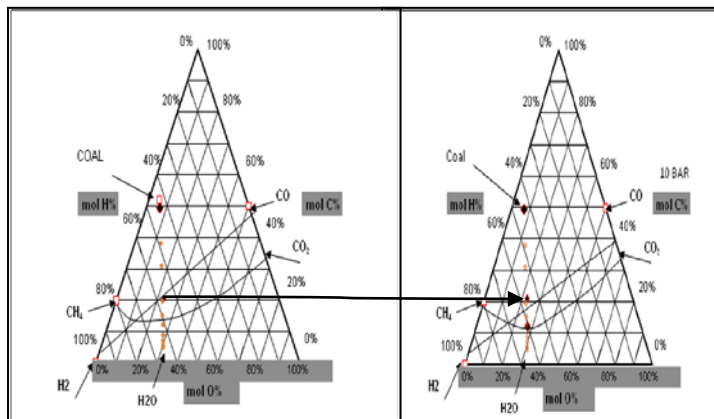
Διάγραμμα 18. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος από το 1 bar στα 5 bar



Διάγραμμα 20. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης



Διάγραμμα 19. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το 1 bar στα 5 bar

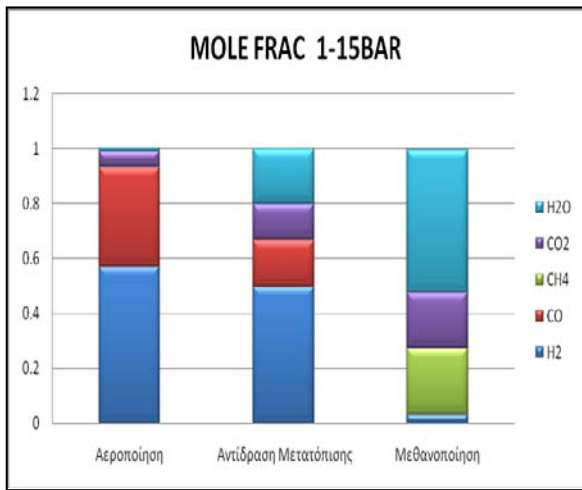


Διάγραμμα 21. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το 1 bar

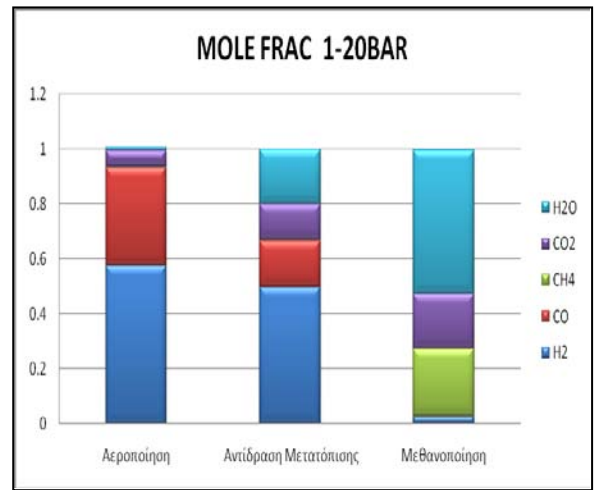
Πίεση	Παραγωγή			Ενέργεια		Απόδοση
	Καύσιμο που αεριοποιείται kg/hr	Συνολικό καύσιμο kg/hr	Παραγωγή μεθανίου kg/hr	Καύσιμο MJ/sec	Μεθάνιο MJ/sec	
<b>1-5 bar</b>	71,4	94,6	33,69	0,754	0,468	<b>0,621</b>
<b>1-10 bar</b>	71,4	94,6	33,70	0,754	0,469	<b>0,622</b>

Πίνακας 11 Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για συστήματα μεταβαλλόμενης πίεσης 1-5 bar και 1-10 bar

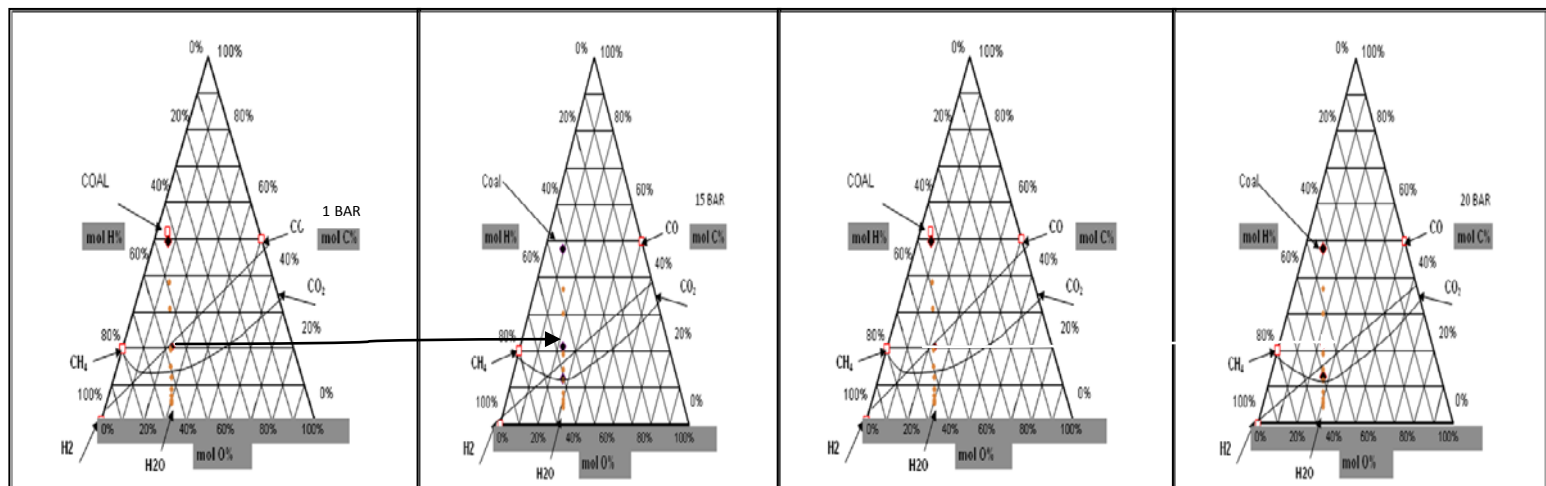




Διάγραμμα 22 διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από 1 bar στα 15



Διάγραμμα 24 διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από 1 bar στα 20

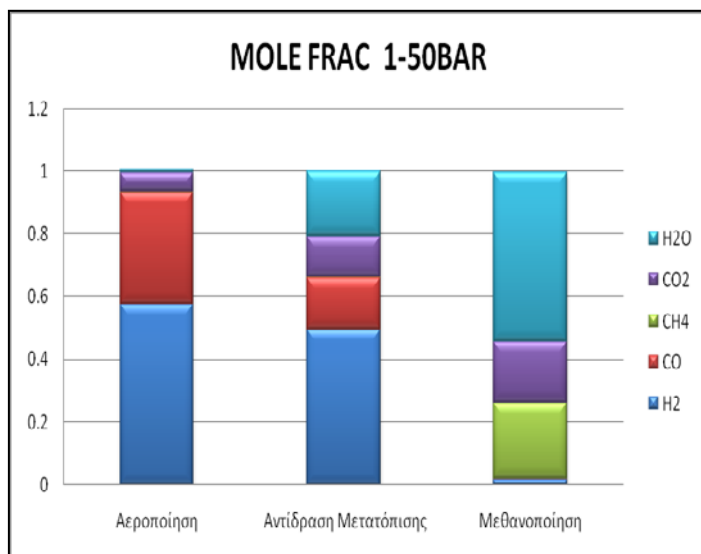


Διάγραμμα 23. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από 1 bar στα 15 bar

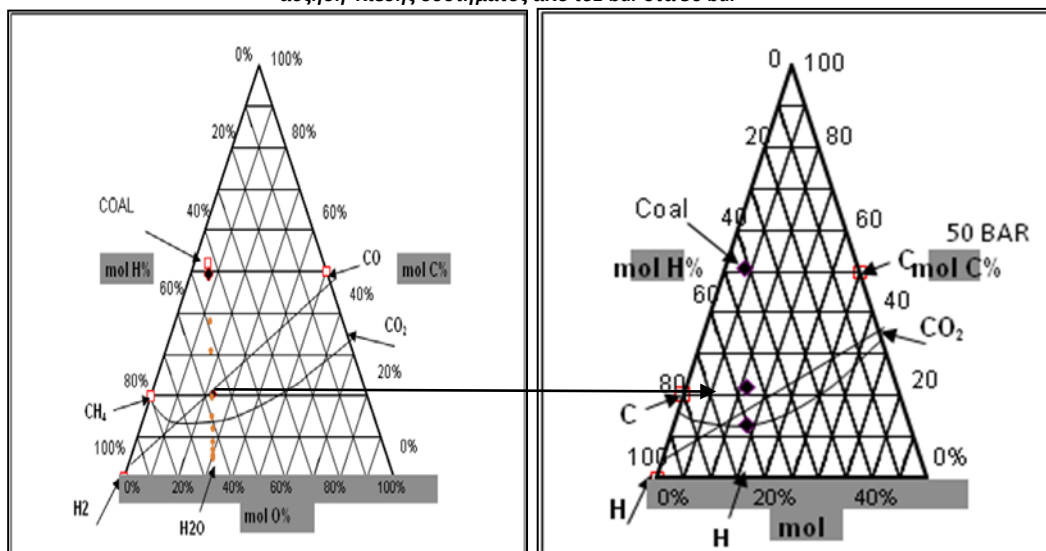
Διάγραμμα 25. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από 1 bar στα 20 bar

Πίεση	Παραγωγή			Ενέργεια		Απόδοση
	Καύσιμο που αεριοποιείται kg/hr	Συνολικό καύσιμο kg/hr	Παραγωγή μεθανίου kg/hr	Καύσιμο MJ/sec	Μεθάνιο MJ/sec	
1-15 bar	71,4	94,6	33,71	0,754	0,469	0,622
1-20 bar	71,4	94,6	33,69	0,754	0,4688	0,621

Πίνακας 12. Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για συστήματα μεταβαλλόμενης πίεσης 1-15 bar και 1-20 bar



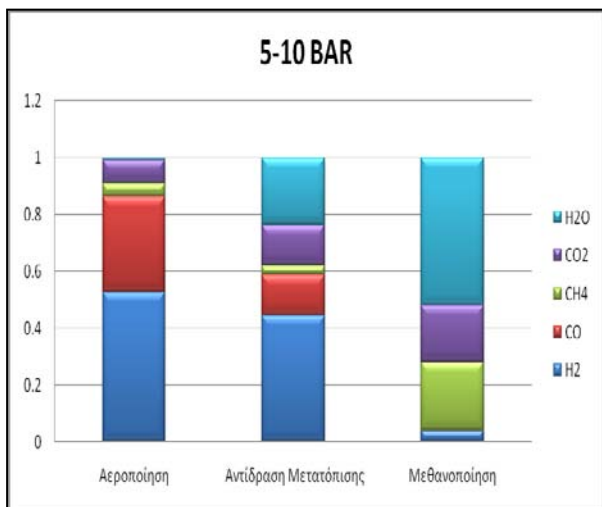
Διάγραμμα 26. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το1 bar στα 50 bar



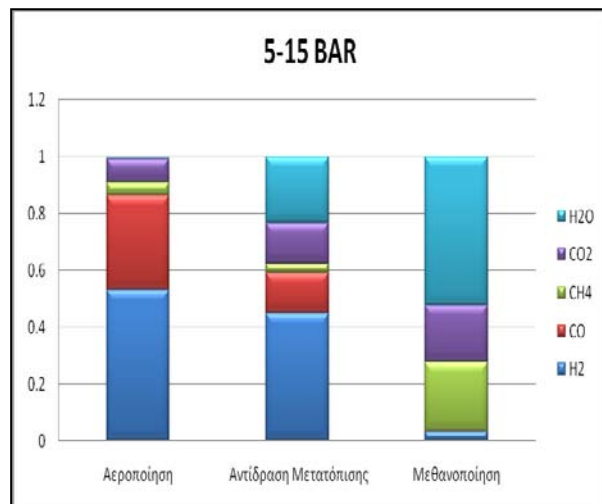
Διάγραμμα 27. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το1 bar στα 50 bar

Πίεση	Παραγωγή			Ενέργεια		Απόδοση
	Καύσιμο που αεριοποιείται kg/hr	Συνολικό καύσιμο kg/hr	Παραγωγή μεθανίου kg/hr	Καύσιμο MJ/sec	Μεθάνιο MJ/sec	
<b>1-50 bar</b>	71,4	94,6	33,75	0,754	0,469	<b>0,623</b>

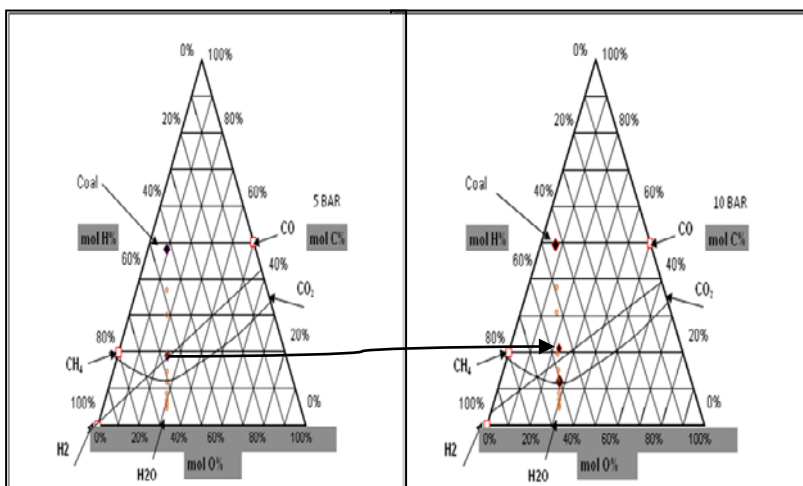
Πίνακας13. Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για συστήματα μεταβαλλόμενης πίεσης 1-50 bar



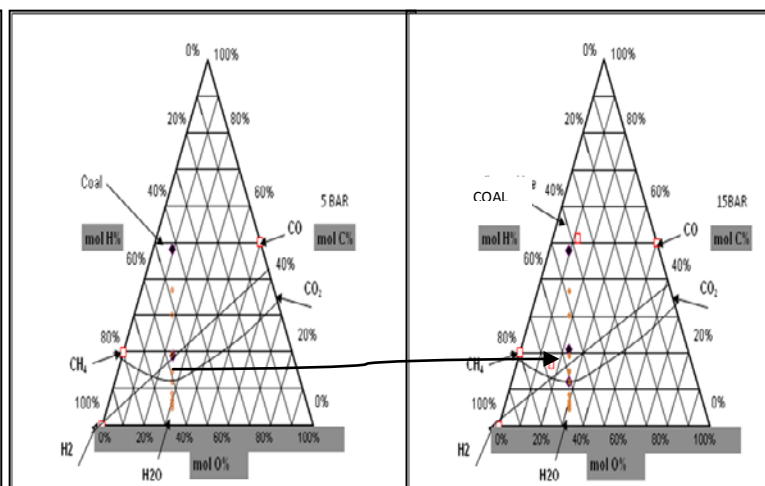
Διάγραμμα 28. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεροποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το5 bar στα 10 bar



Διάγραμμα 30. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεροποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το5 bar στα1 5 bar



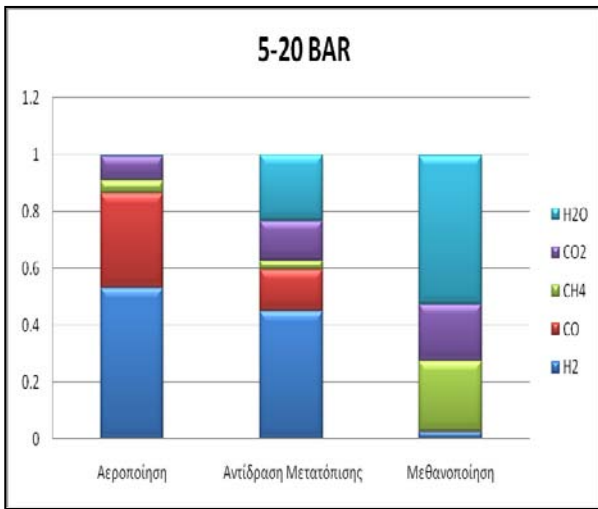
Διάγραμμα 29. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το5 bar στα 10 bar



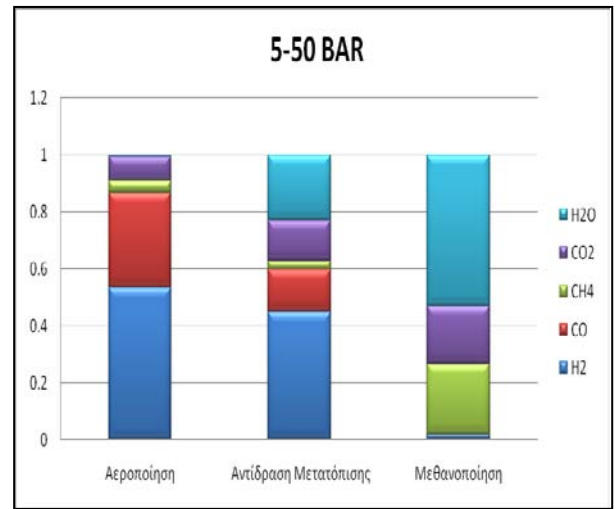
Διάγραμμα 31. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το5 bar στα 1 5 bar

Πίεση	Παραγωγή			Ενέργεια		Απόδοση
	Καύσιμο που αεροποιείται kg/hr	Συνολικό καύσιμο kg/hr	Παραγωγή μεθανίου kg/hr	Καύσιμο MJ/sec	Μεθάνιο MJ/sec	
5-10 bar	72,4	94,6	35,21	0,754	0,490	0,650
5-15 bar	72,4	94,6	35,18	0,754	0,489	0,649

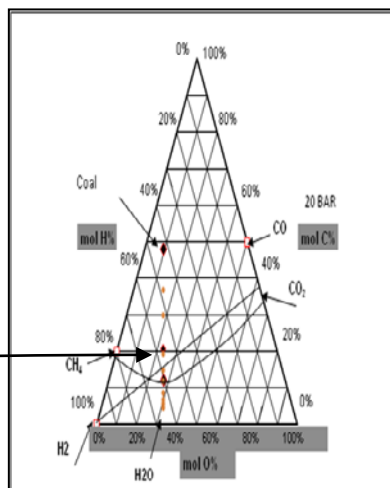
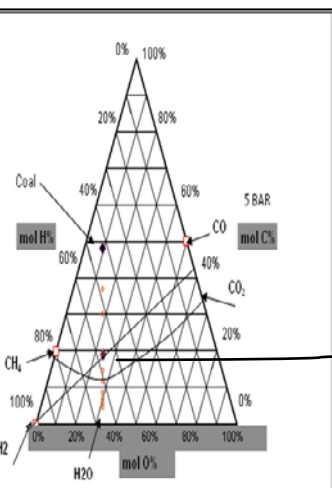
Πίνακας 14. Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για συστήματα μεταβαλλόμενης πίεσης 5-10 bar και 5-15 bar



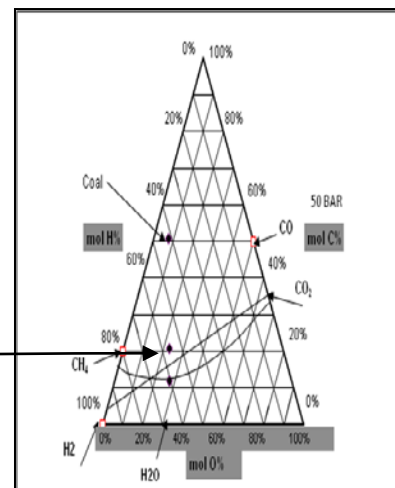
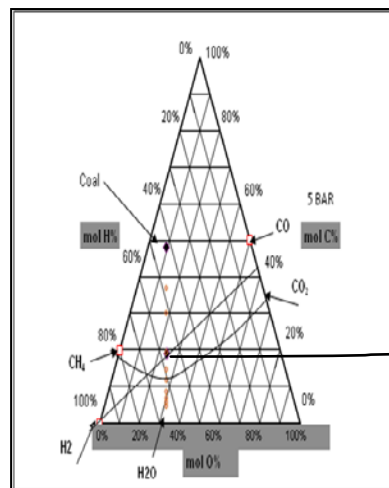
Διάγραμμα 32. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από τα 5 bar στα 20 bar



Διάγραμμα 34. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από τα 5 bar στα 50 bar



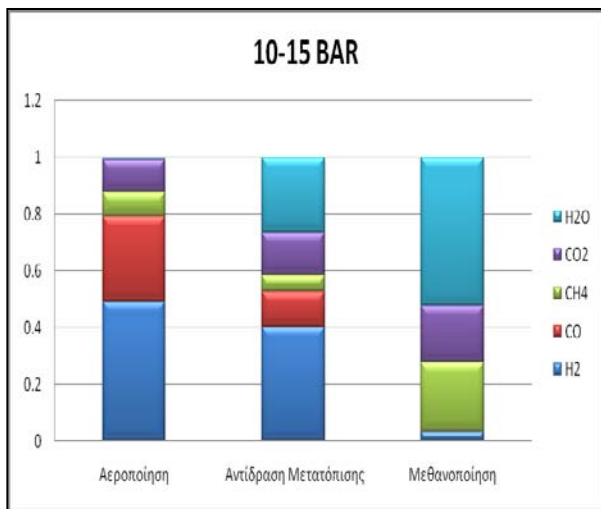
Διάγραμμα 33. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από τα 5 bar στα 20 bar



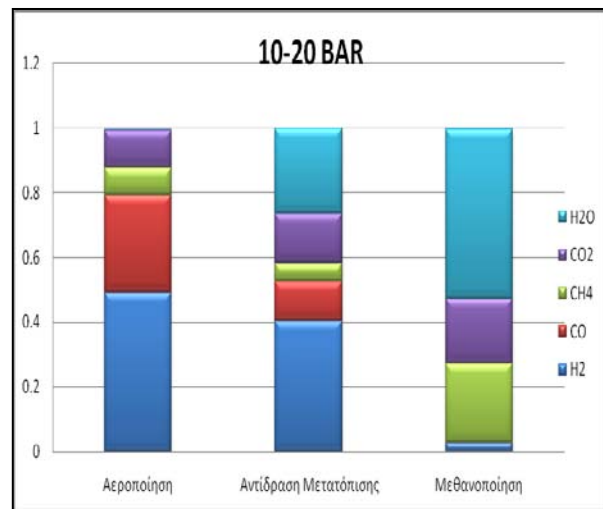
Διάγραμμα 35. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από τα 5 bar στα 50 bar

Πίεση	Παραγωγή			Ενέργεια		Απόδοση
	Καύσιμο που αεριοποιείται kg/hr	Συνολικό καύσιμο kg/hr	Παραγωγή μεθανίου kg/hr	Καύσιμο MJ/sec	Μεθάνιο MJ/sec	
5-20 bar	72,4	94,6	35,21	0,754	0,490	0,650
5-50 bar	72,4	94,6	35,17	0,754	0,489	0,649

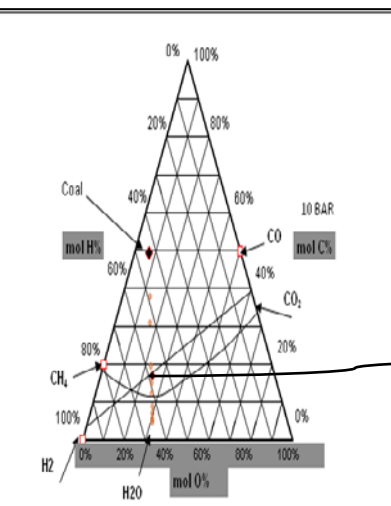
Πίνακας 15 Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για συστήματα μεταβαλλόμενης πίεσης 5-20 bar και 5-50 bar



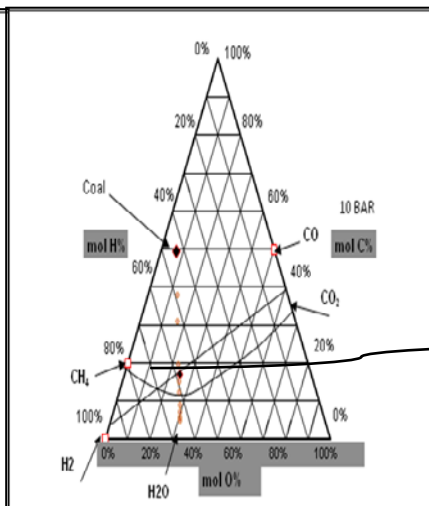
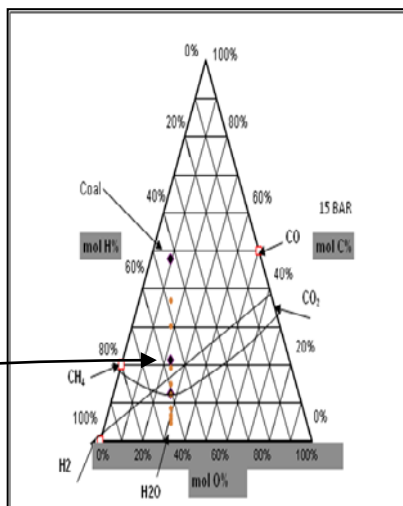
Διάγραμμα 36. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το10 bar στα 15 bar



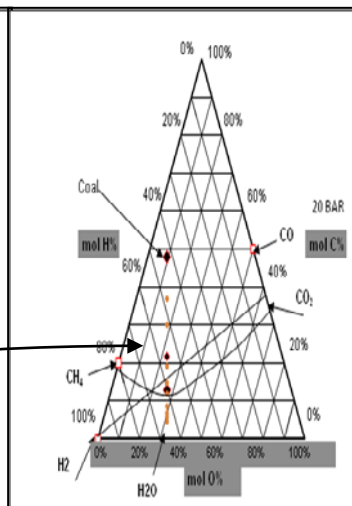
Διάγραμμα 38. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από τα 10 bar στα 20 bar



Διάγραμμα 37. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το10 bar στα 15 bar

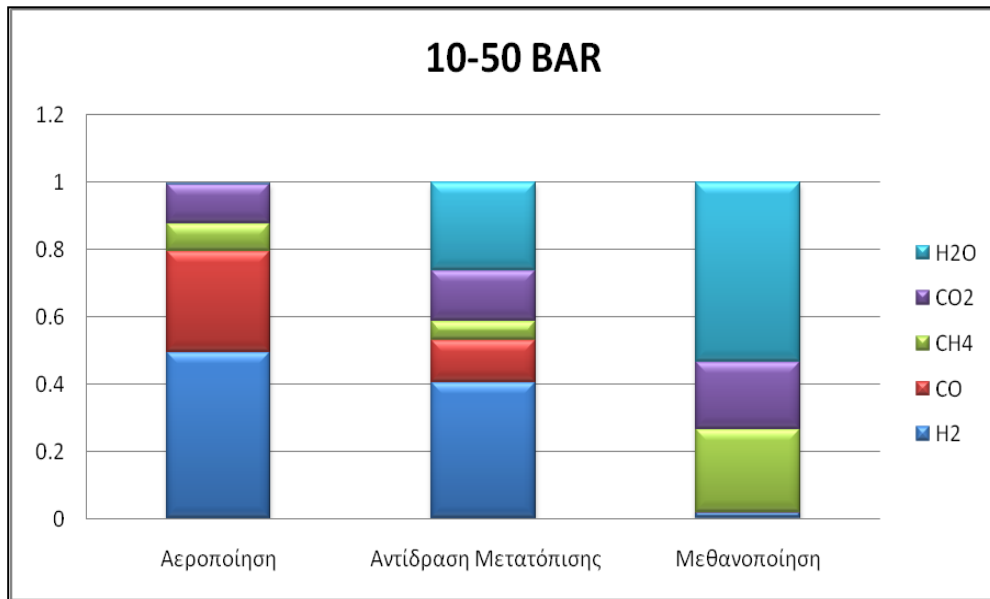


Διάγραμμα 39. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από τα 10 bar στα 20 bar

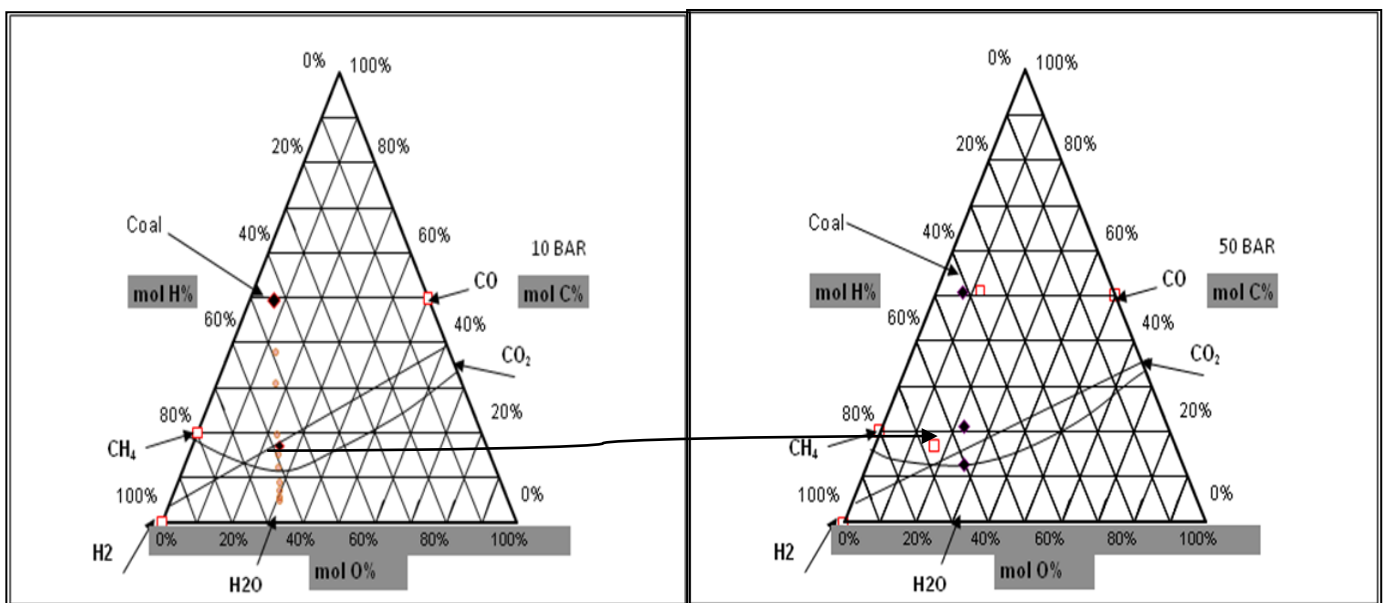


Πίεση	Παραγωγή			Ενέργεια		Απόδοση
	Καύσιμο που αεριοποιείται kg/hr	Συνολικό καύσιμο kg/hr	Παραγωγή μεθανίου kg/hr	Καύσιμο MJ/sec	Μεθάνιο MJ/sec	
10-15 bar	71,38	94,6	35,21	0,754	0,490	0,650
10-20 bar	71,38	94,6	35,18	0,754	0,489	0,649

Πίνακας 16. Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για συστήματα μεταβαλλόμενης πίεσης 10-15 bar και 10-20 bar



Διάγραμμα 40. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από τα 10 bar στα 50 bar

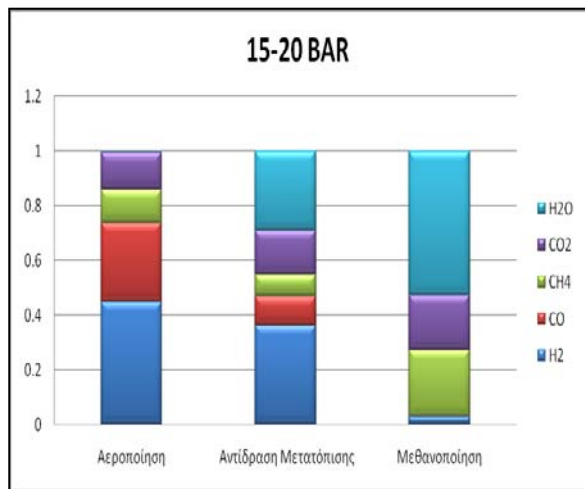


Διάγραμμα 41. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από τα 10 bar στα 50 bar

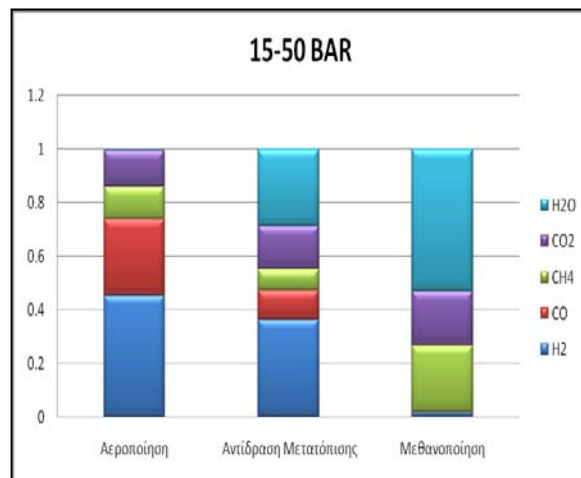
Πίεση	Παραγωγή			Ενέργεια		Απόδοση
	Καύσιμο που αεριοποιείται kg/hr	Συνολικό καύσιμο kg/hr	Παραγωγή μεθανίου kg/hr	Καύσιμο MJ/sec	Μεθάνιο MJ/sec	
<b>10-50 Bar</b>	71,38	94,6	35,06	0,754	0,88	<b>0,647</b>

Πίνακας 17. Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για συστήματα μεταβαλλόμενης πίεσης 10-50 bar

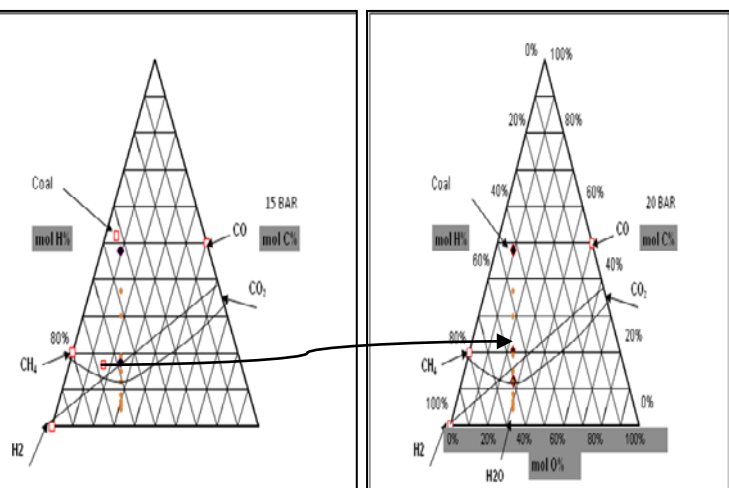




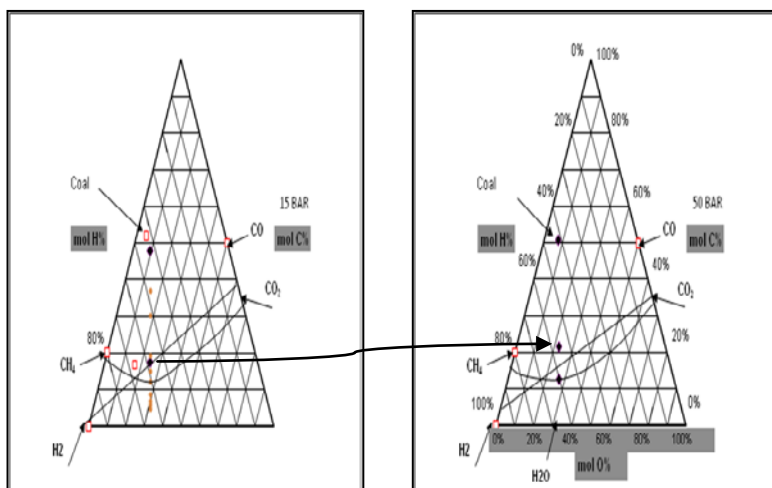
Διάγραμμα 42. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το15 bar στα 20 bar



Διάγραμμα 44. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από τα 15 bar στα



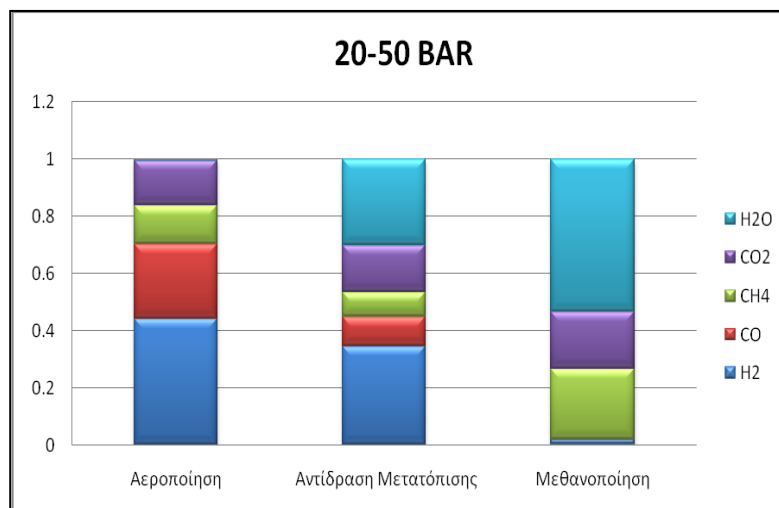
Διάγραμμα 43. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το15 bar στα 20 bar



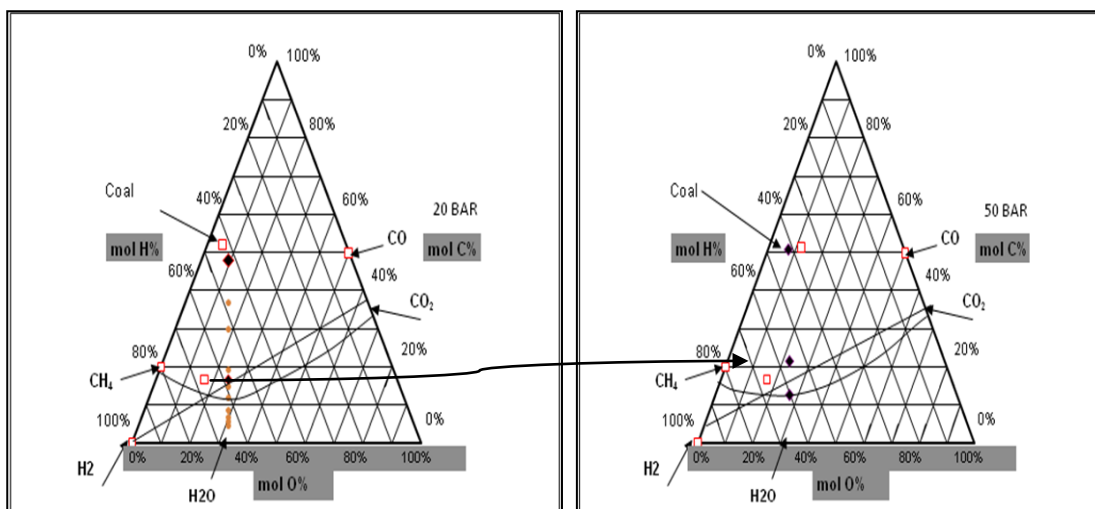
Διάγραμμα 45. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το15 bar στα 50 bar

Πίεση	Παραγωγή		Ενέργεια		Απόδοση	
	Καύσιμο που αεριοποιείται	Συνολικό καύσιμο kg/hr	Παραγωγή μεθανίου kg/hr	Καύσιμο MJ/sec		Μεθάνιο MJ/sec
15-20 bar	74,82	94,6	36,35	0,754	0,506	0,671
15-50 bar	73,80	94,6	36,83	0,754	0,513	0,680

Πίνακας 18. Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για συστήματα μεταβαλλόμενης πίεσης 15-20 bar και 15-50 bar



Διάγραμμα 46. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από τα 20 bar στα 50 bar



Διάγραμμα 47. Τριγωνικό διάγραμμα CHO με ενδιάμεση αύξηση πίεσης συστήματος από το 20 bar στα 50 bar

Πίεση	Παραγωγή			Ενέργεια		Απόδοση
	Καύσιμο που αεριοποιείται kg/hr	Συνολικό καύσιμο kg/hr	Παραγωγή μεθανίου kg/hr	Καύσιμο MJ/sec	Μεθάνιο MJ/sec	
<b>20-50 bar</b>	76	94,6	37,32	0,754	0,519	<b>0,689</b>

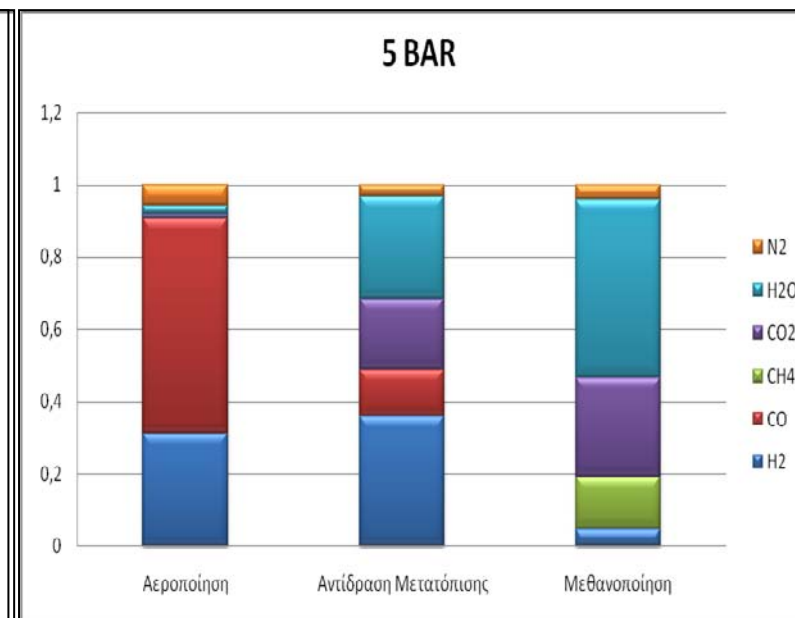
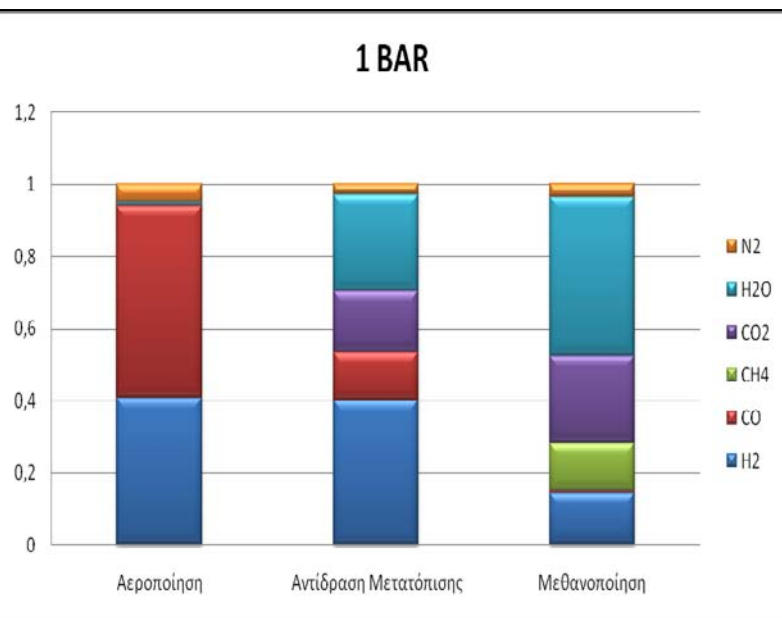
Πίνακας 19. Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για συστήματα μεταβαλλόμενης πίεσης 20-50 bar

Από τα αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι δεν παρουσιάζεται μεγάλη διαφορά στην απόδοση του συστήματος.

Αντίθετα παρατηρούμε ότι η απόδοση εξαρτάται περισσότερο από την πίεση της αεριοποίησης παρά από την πίεση των υπολοίπων διεργασιών.

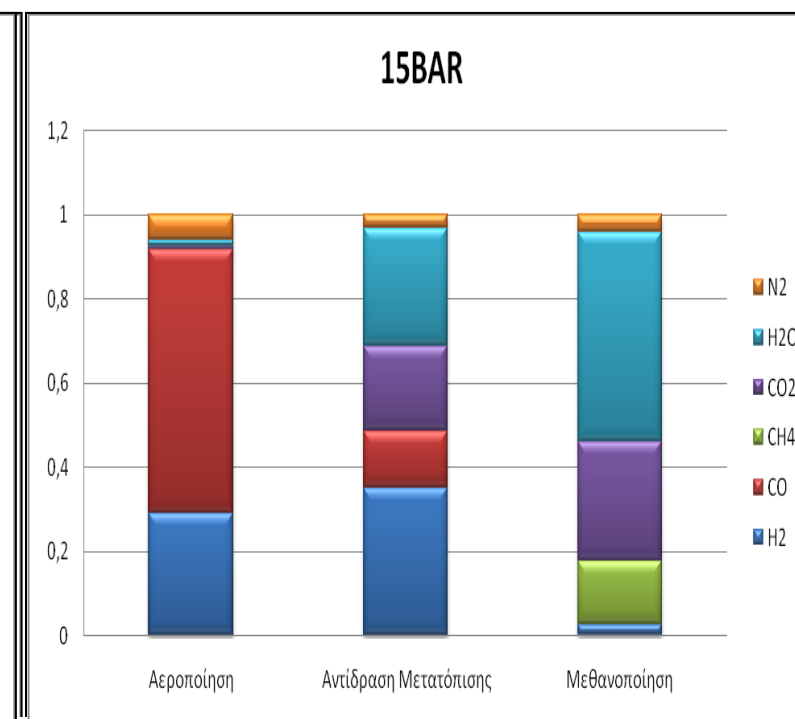
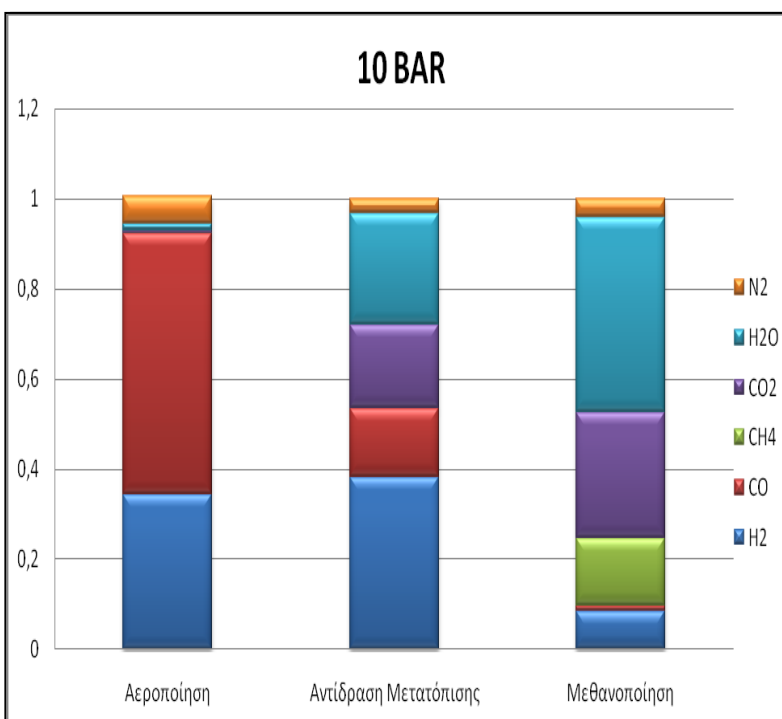


Τέλος, παρατηρούμε από τα διαγράμματα CHO ότι με την ενδιάμεση αύξηση της πίεσης αφαιρεί νερό στο αέριο το οποίο επηρεάζει αρνητικά την απόδοση του συστήματος. Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα στην περίπτωση που το αέριο σύνθεσης παράγεται από τον **αεριοποιητή οξυγόνου**:



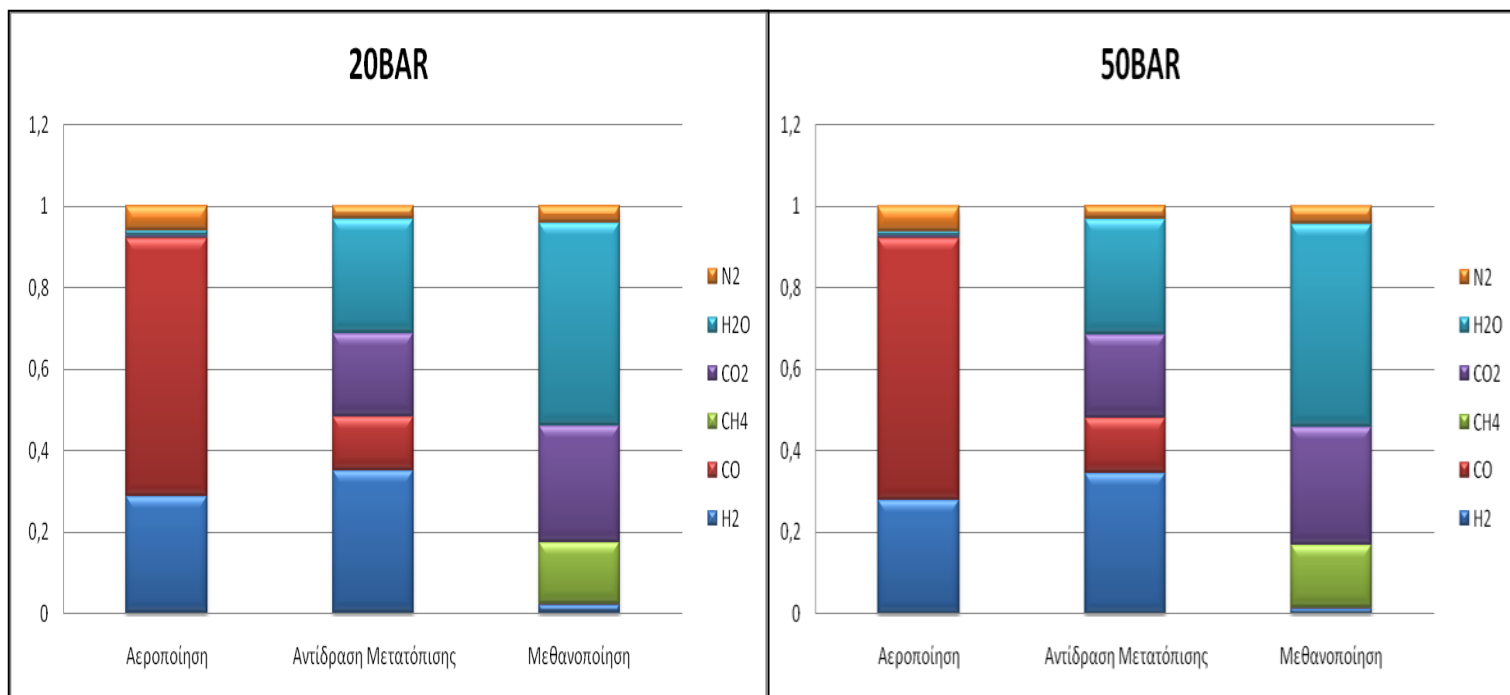
Διάγραμμα 48. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 1 bar

Διάγραμμα 49. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 10 bar



Διάγραμμα 50. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 10 bar

Διάγραμμα 51. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 15 bar

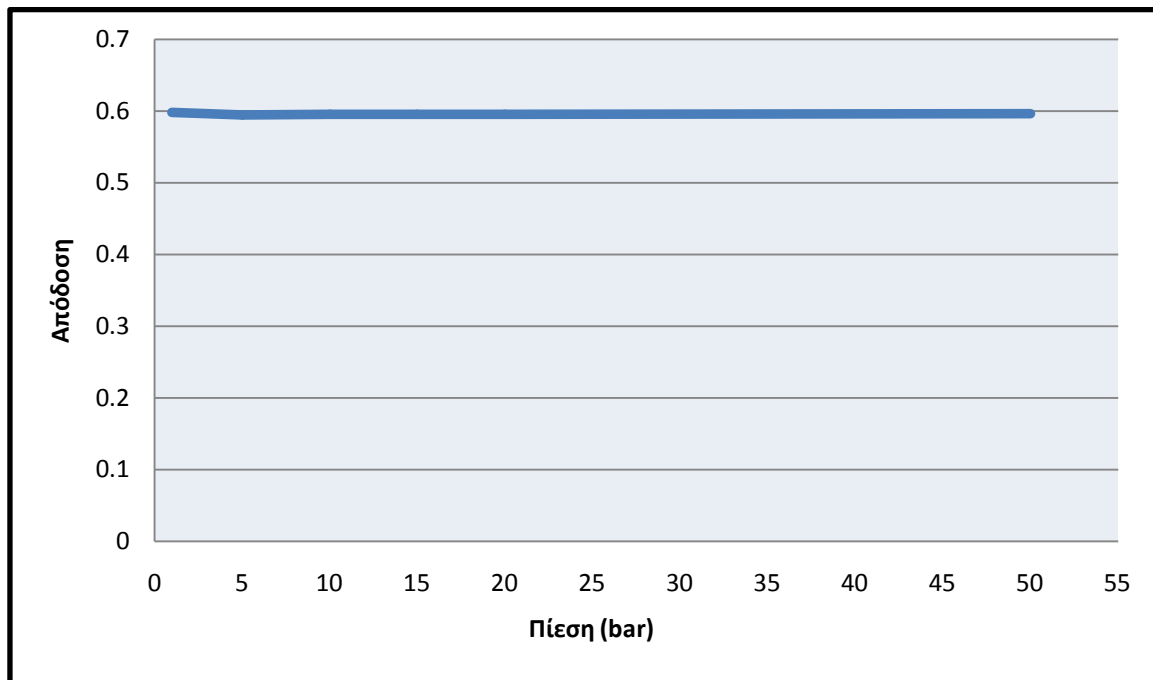


Διάγραμμα 52. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεροποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 20 bar

Διάγραμμα 53. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεροποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 50 bar

Πίεση	Παραγωγή		Ενέργεια		Απόδοση
	Συνολικό καύσιμο kg/hr	Παραγωγή μεθανίου kg/hr	Καύσιμο MJ/sec	Μεθάνιο MJ/sec	
1 bar	94,6	32,34	0,754	0,450	0,597
5 bar	94,6	32,29	0,754	0,449	0,596
10 bar	94,6	32,23	0,754	0,449	0,594
15 bar	94,6	32,29	0,754	0,449	0,596
20 bar	94,6	32,29	0,754	0,449	0,596
50 bar	94,6	32,31	0,754	0,449	0,596

Πίνακας 20. Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για πιέσεις 1, 5,10,15,20,50 bar

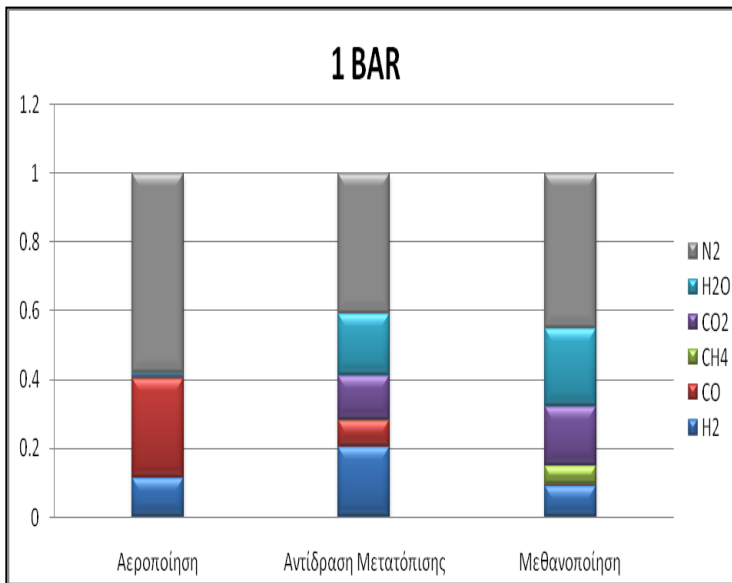


**Διάγραμμα 54.** Απόδοση συστήματος για διάφορες πιέσεις συστήματος ,για αεριοποιητή οξυγόνου

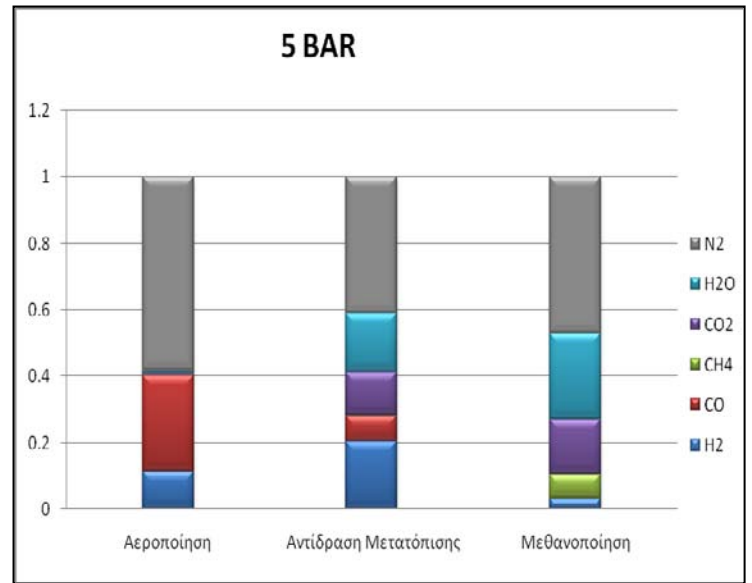
Από τα παραπάνω αποτελέσματα έχουμε τα έξης συμπεράσματα:

- ✓ Η απόδοση του συστήματος χρησιμοποιώντας αυτό το είδος αεριοποιητή είναι ανεξάρτητη της πίεσης.
- ✓ Ο αεριοποιητής παράγει μεγάλες ποσότητες μονοξειδίου(CO) σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά. Το μονοξείδιο μειώνεται αρχικά με την αντίδραση μετατόπισης και στον τέλος αντιδρά ολόκληρο στον μεθανοποιητή.

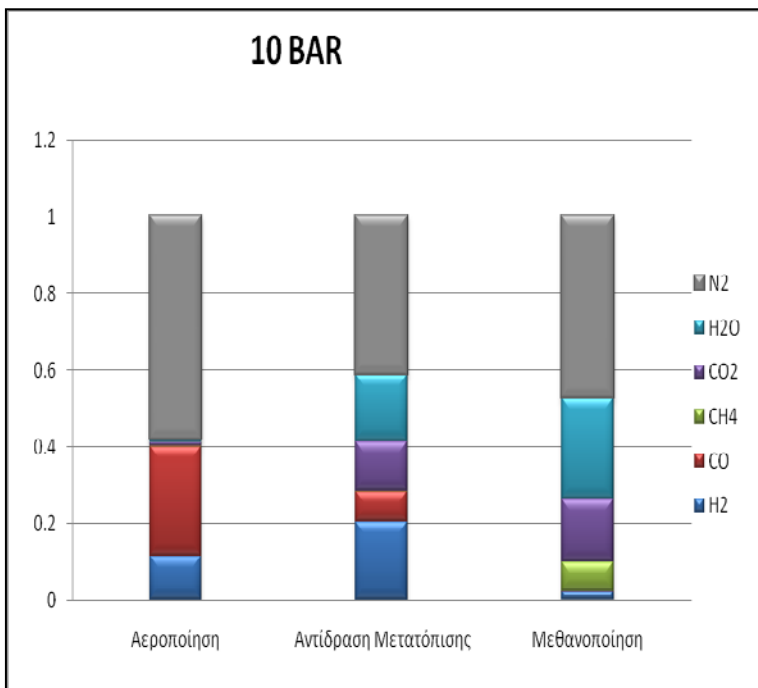
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μοντέλου στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ο αεριοποιητής αέρα:



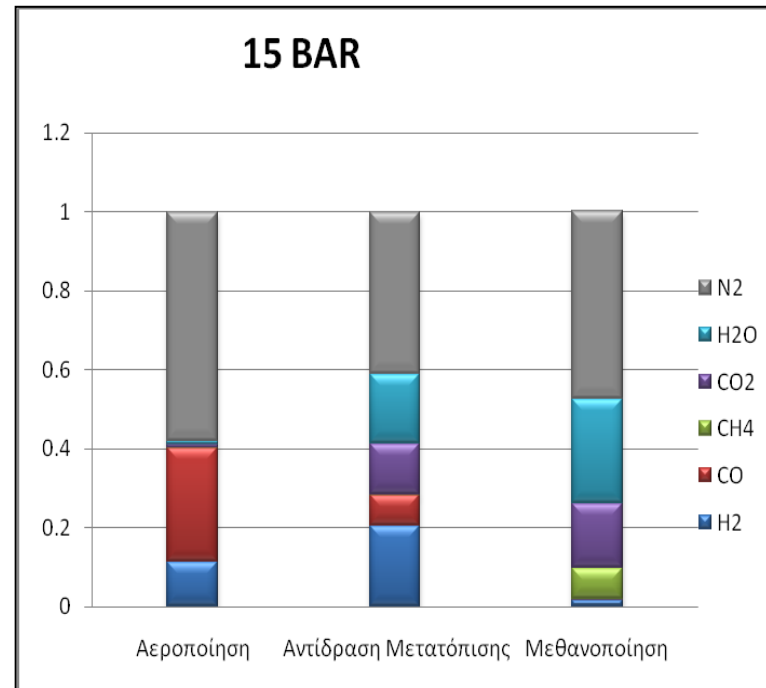
Διάγραμμα 55 Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 1 bar



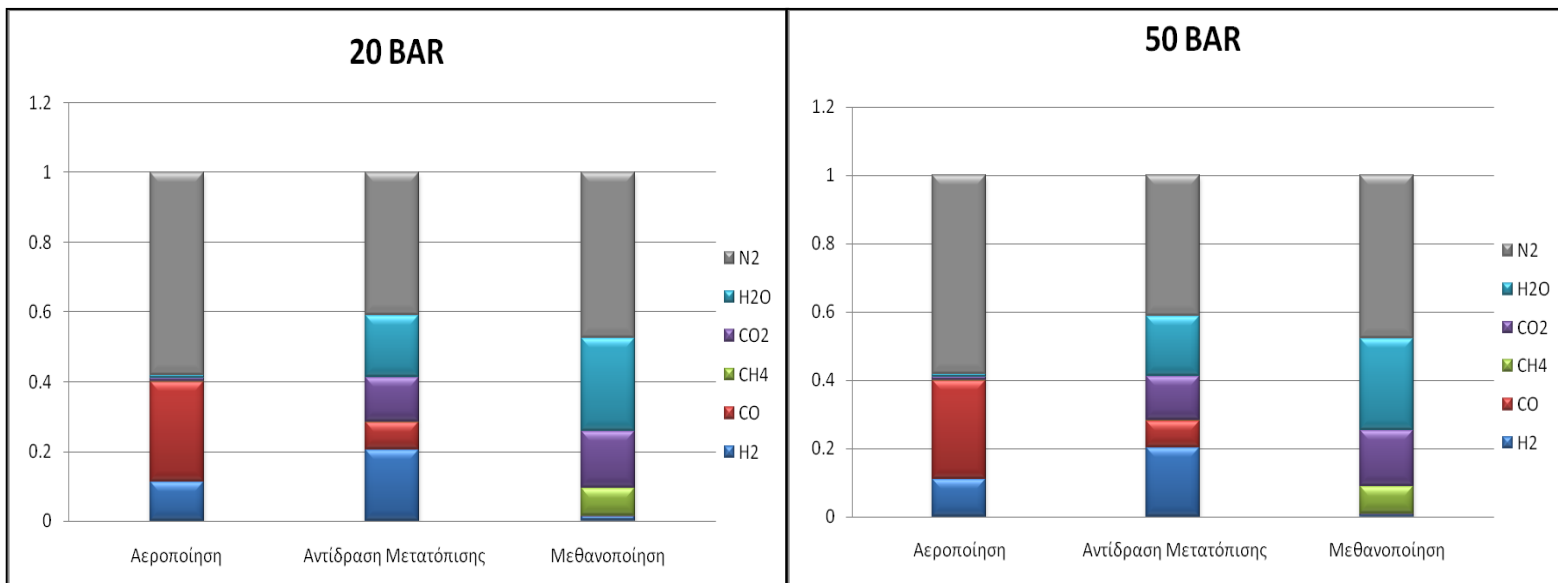
Διάγραμμα 56 Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 5 bar



Διάγραμμα 57. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 1 bar



Διάγραμμα 58. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεριοποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 1 bar



Διάγραμμα 59. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεροποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 20 bar

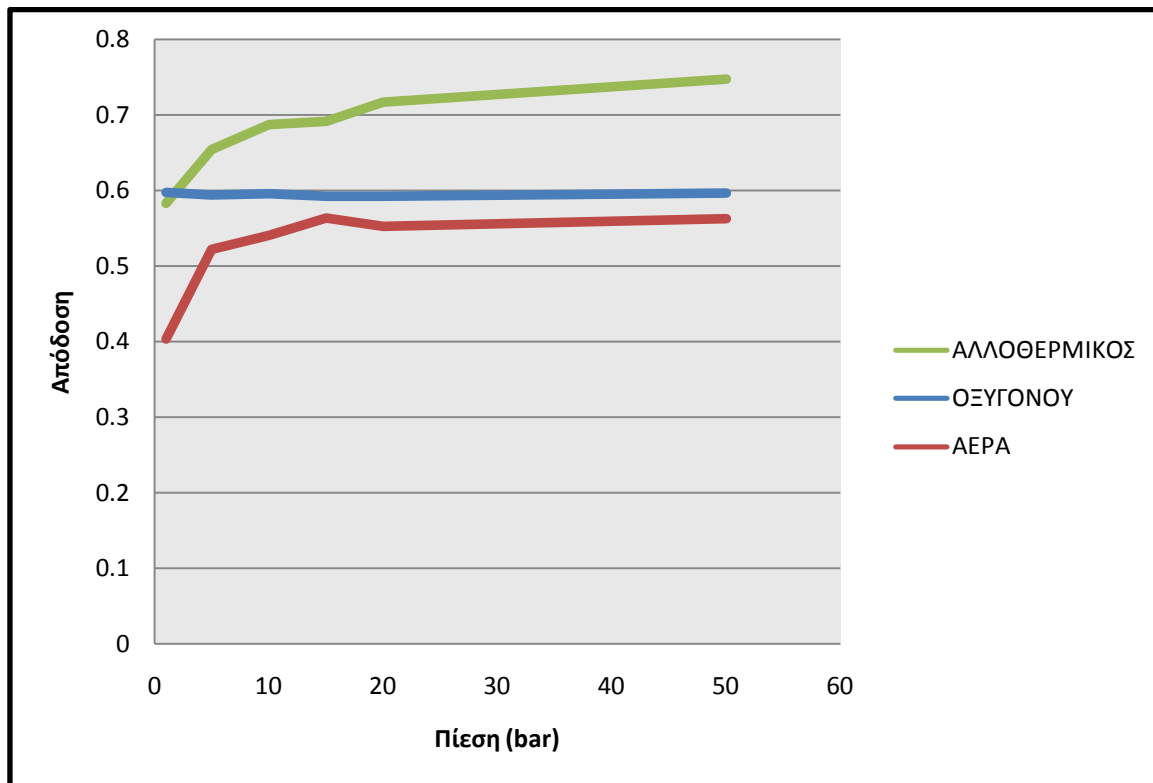
Διάγραμμα 60. Διάγραμμα στοιχειομετρικής σύστασης (mol fraction) του αερίου έπειτα από την αεροποίηση, την αντίδραση μετατόπισης και την μεθανοποίηση σε πίεση συστήματος 50 bar

Πίεση	Παραγωγή		Ενέργεια		Απόδοση
	Συνολικό καύσιμο	Παραγωγή μεθανίου	Καύσιμο	Μεθάνιο	
	kg/hr	kg/hr	MJ/sec	MJ/sec	
<b>1 bar</b>	94,6	21,83	0,754	0,304	<b>0,403</b>
<b>5 bar</b>	94,6	28,27	0,754	0,394	<b>0,522</b>
<b>10 bar</b>	94,6	29,28	0,754	0,407	<b>0,540</b>
<b>15 bar</b>	94,6	29,69	0,754	0,413	<b>0,548</b>
<b>20 bar</b>	94,6	29,93	0,754	0,417	<b>0,553</b>
<b>50 bar</b>	94,6	30,49	0,754	0,424	<b>0,563</b>

Πίνακας 21. Τελική παραγωγή μεθανίου και απόδοση συστήματος για πιέσεις 1, 5,10,15,20,50 bar, για αεροποιητή αέρα

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε ότι:

- ✓ Υπάρχει σταθεροποίηση της απόδοσης του συστήματος στις υψηλές πιέσεις.
- ✓ Ειδικότερα η περίπτωση της ατμοσφαιρικής πίεσης είναι ενεργειακά αντικοινομική.
- ✓ Το μεγαλύτερο ποσοστό της στοιχειομετρικής συγκέντρωσης του αερίου το καταλαμβάνει το άζωτο.



Διάγραμμα 61. Συγκριτικό διάγραμμα συνολικών αποδόσεων σε συνάρτηση της πίεσης του συστήματος και για τα τρία είδη αεριοποιητή.

Όπως παρατηρούμε από το παραπάνω διάγραμμα μπορούμε να βγάλουμε δυο συμπεράσματα:

- I. Από τους τρεις αεριοποιητές ο αλλοθερμικός αεριοποιητής διαθέτει την μεγαλύτερη απόδοση.
- II. Επίσης , και στις τρεις περιπτώσεις με την αύξηση της πίεσης βελτιώνεται αισθητά μόνο η απόδοση του συστήματος με τον αλλοθερμικό αεριοποιητή

# Συμπεράσματα

---

Από την μελέτη των αποτελεσμάτων και των διαγραμμάτων που έχουν παρουσιαστεί στο προηγούμενο κεφάλαιο προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

Χρησιμοποιώντας τον αλλοθερμικό αεριοποιητή παρατηρούμε ότι :

Με την αύξηση της πίεση έχουμε μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου. Η αύξηση στην παραγωγή οφείλεται και στο γεγονός ότι σε υψηλές πιέσεις ο αλλοθερμικός αεριοποιητής παράγει μεθάνιο.

Όταν αυξάνουμε την πίεση του αερίου ενδιάμεσα στη διαδικασία, αφαιρείται όλη η ποσότητα του νερού από το αέριο. Όπως παρατηρούμε και στα διαγράμματα CHO η σύσταση του αερίου είναι παραπάνω από την καμπύλη.

Το γεγονός αυτό έχει σαν επακόλουθο να χρειάζεται στη διεργασία της μετατόπισης να προστεθεί μεγαλύτερη ποσότητα ατμού, το οποίο είναι ενεργειακά επιζήμιο.

Επιπλέον, παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η διαφορά πίεσης ανάμεσα στον αεριοποιητή και το υπόλοιπο τμήμα του συστήματος η συνολική απόδοση δεν μεταβάλλεται αισθητά.

Από την παρατήρηση αυτή προκύπτει το συμπέρασμα ότι η πίεση επηρεάζει κυρίως την απόδοση του αεριοποιητή και δευτερεύοντος του μεθανοποιητή.

Όταν το σύστημα λειτούργησε με τον αεριοποιητή οξυγόνου παρατηρήσαμε ότι :

Κατά την αεριοποίηση παράγεται κυρίως μονοξειδίο του άνθρακα σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά του αερίου.

Σε αντίθεση με τον αλλοθερμικό αεριοποιητή δεν παράγεται κατά την αεριοποίηση καθόλου μεθάνιο, γεγονός που επηρεάζει και την τελική παραγωγή μεθανίου.

Επιπλέον, παρατηρούμε ότι η τελική παραγωγή μεθανίου είναι ανεξάρτητη από την πίεση στην οποία λειτουργεί το σύστημα.

Όταν το σύστημα λειτούργησε με τον αεριοποιητή αέρα παρατηρούμε ότι η τελική παραγωγή είναι μικρότερη σε σχέση με τις προηγούμενες περιπτώσεις

Συγκρίνοντας όλες αυτές τις περιπτώσεις, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η παραγωγή μεθανίου, άρα και η απόδοση του συστήματος, εξαρτάται κυρίως από την ποιότητα του αερίου αεριοποίησης παρά από την πίεση, στην οποία πραγματοποιείται η μεθανοποίηση.

# Βιβλιογραφία

---

- [1] bp.com statistical review BP Statistical Review of World Energy June 2010
- [2] Munish Chandel, Eric Williams, Climate Change Policy Partnership, Duke University, Synthetic Natural Gas (SNG): Technology, Environmental Implications, and Economics
- [3] Lei Chen<sup>1</sup>, Rane Nolan<sup>1</sup>, Shakeel Avadhany, Thermodynamic Analysis of Coal to Synthetic Natural Gas Process
- [4] DOE, U. S. Gasification Technology R&D. <http://fossil.energy.gov/programs/powersystems/gasification/index.html>
- [5] C. Franco\*, F. Pinto, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, The study of reactions influencing the biomass steam gasification process
- [6] S. Karellas, J. Karl, The study of reactions influencing the biomass steam gasification process
- [7] Centre of Research and Technology Hellas  
Name of the coordinating person: Prof. Angeliki Lemonidou, PURification of biomass product gAs for liquid fuel SYNthesis
- [8] M.C. Seemann, T.J. Schildhauer\*, S.M.A. Biollaz, S. Stucki, A. Wokaun, The regenerative effect of catalyst fluidization under methanation conditions
- [9] o-BASF, Methanation catalyst
- [10] Apanee Luengnaruemitchai, Somchai Osuwan,\*, Erdogan Gulari, Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub>, and Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts
- [11] the DOE Coal Gasification Research Needs (COGARN) Working Group, Coal Gasification: Direct Applications and Syntheses of Chemicals and Fuels



[12] M.P. Andersson a, F. Abild-Pedersen a, I.N. Remediakis a, T. Bligaard a, G. Jones a, J. Engbæk b, O. Lytken b, S. Horcha, J.H. Nielsen b, J. Sehested c, J.R. Rostrup-Nielsen c, J.K. Nørskova, I. Chorkendorff b,\* Structure sensitivity of the methanation reaction: H<sub>2</sub>-induced CO dissociation on nickel surfaces

[13] Syed Sameen Ali Zaidi, Activity of Ni/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst For a Methanation Reaction

[14] Ewout P. Deurwaarder, Harold Boerrigter, Hamid Mozaffarian, Luc P.L.M. Rabou, Bram van der Drift, Methanation of Milena product gas for the production of bio-SNG

[15] K.-H. Eisenlohr, F. W. Moeller and M. Dry, INFLUENCE OF CERTAIN REACTION PARAMETERS ON METHANATION OF COAL GAS TO SNG

[16] A. L. Lee, H. L. Feldkirchner and D. G. Tajbl+ METHANATION FOR COAL HYDROGASIFICATION [17] William A. Goddard, Stephen P. Anthony K. Rappe, and Thomas H. Upton, Methanation of CO over Ni catalyst: A theoretical study

[18] Jens Sehested, Sren Dahl, Joachim Jacobsen, and Jens R. Rostrup-Nielsen  
J. Phys. Chem. B, 2005, 109 (6), 2432-2438 • DOI: 10.1021/jp040239s • Publication Date (Web): 13 October 2004  
Methanation of CO over Nickel: Mechanism and Kinetics at High H<sub>2</sub>/CO Ratios

[19] Karin Bengtsson, Twin-Bed Gasification Concepts for Bio – SNG Production

[20] Jens R. Rostrup -Nielsen and Jens Sehested, Substitute Natural Gas. Methanation Revisited

[21] R.W.R. Zwart, H. Boerrigter, E.P. Deurwaarder, C.M. van der Meijden, S.V.B. van Paasen, Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Biomass

[22] Equilibria in Fuel Cell Gases, II. The C-H-O Ternary Diagrams J. Electrochem. Soc., Volume 150, Issue 7, pp. A885-A888 (2003)